

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

BIODÉGRADATION PAR SAPROTROPHES FONGIQUES DES MATIÈRES
RÉSIDUELLES DE TEXTILES SYNTHÉTIQUES :
ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX ET ÉCONOMIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT EN SCIENCES DE
L'ENVIRONNEMENT

PAR
DAVID DUSSAULT

MAI 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

UNIVERSITY OF QUEBEC AT MONTREAL

BIODEGRADATION OF SYNTHETIC TEXTILES BY FUNGAL
SAPROTROPHS:
ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ISSUES

DISSERTATION
PRESENTED
AS A PARTIAL REQUIREMENT OF THE DOCTORATE IN ENVIRONMENTAL
SCIENCES

BY
DAVID DUSSAULT

MAY 2017

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée grâce aux soutiens de Certex, Logistik Unicorp et Mitacs qui ont accepté de financer ces travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur de thèse Monsieur Alfred Jaouich de m'avoir aidé, encadré, et de m'avoir laissé l'autonomie et la liberté d'action nécessaires à l'accomplissement de cette thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur Antoine Karam (professeur et directeur du Département des sols et de génie agroalimentaire, Université Laval) pour le suivi apporté à ces travaux. Ses commentaires et observations ont été infiniment enrichissants.

Je remercie mon père qui m'a soutenu pendant ces trois dernières années. Je lui exprime mon affection et ma profonde reconnaissance. Cette recherche est un peu la sienne.

Enfin, je dédie cette thèse à Joëlle et Ailia.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX	ix
GLOSSAIRE	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES.....	xii
RÉSUMÉ	xiii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Dégradation et biodégradation	3
Biodégradation des fibres synthétiques issues de la pétrochimie	6
Microorganismes	8
Facteurs de la biodégradation des polymères.....	11
Mécanismes de la dégradation des polymères	13
Évaluation de la biodégradation des polymères.....	13
Objectifs	17
CHAPITRE I	
ÉTUDE DE LA GESTION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE TEXTILE	
SYNTHÉTIQUE AU QUEBEC.....	20
RÉSUMÉ	20
ABSTRACT	21
1.1 Introduction	22
1.2 Disposition des rebuts de textile synthétique	24
1.3 Récupération.....	24
1.3.1 Incinération.....	29
1.3.2 Enfouissement	29

1.3.3 Détritus	32
1.4 Dégradation des plastiques	34
1.4.1 Effet sur l'environnement.....	34
1.4.2 Définition de la dégradation des plastiques.....	35
1.4.3 Processus de dégradation.....	37
1.5 Conclusion.....	46
REMERCIEMENTS	47
CHAPITRE II	
ÉTUDE DE LA BIODÉGRADATION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE	
TEXTILE SYNTHÉTIQUE PAR DES CHAMPIGNONS DE POURRITURE	
BLANCHE	48
RÉSUMÉ	48
ABSTRACT	49
2.1 Introduction	50
2.2 Saprotrophes ligninolytiques.....	53
2.3 Biodégradation du polyester	58
2.4 Biodégradation du nylon	60
2.5 Conclusion.....	60
REMERCIEMENTS	61
CHAPITRE III	
BIODÉGRADATION ET VALORISATION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE	
TEXTILES EN NYLON ET EN POLYESTER PAR DES CHAMPIGNONS	
LIGNINOLYTIQUES : ÉTUDE COMPARATIVE DE <i>GANODERMA LUCIDUM</i> ,	
<i>PLEUROTUS OSTREATUS</i> , <i>PLEUROTUS PULMONARIUS</i> ET <i>PLEUROTUS</i>	
<i>ERYNGII</i>	62
RÉSUMÉ	62
ABSTRACT	64
3.1 Introduction	65

3.2 Réduction de la masse des matières résiduelles de textiles.....	71
3.3 Matériaux et méthodologie.....	72
3.4 Valorisation de la biomasse fongique réseautée aux textiles.....	75
3.5 Résultats et discussion.....	76
3.6 Conclusion.....	79
REMERCIEMENTS	81
CHAPITRE IV	
BIODEGRADATION OF TWO SYNTHETIC TEXTILES BY TWO	
LIGNINOLYTIC FUNGI SPECIES: <i>TRAMETES VERSICOLOR</i> AND	
<i>GANODERMA LUCIDUM</i>	82
ABSTRACT	82
RÉSUMÉ	83
4.1 Introduction	84
4.2 Materials and methods	86
4.3 Results and discussion	88
4.4 Conclusion.....	90
CHAPITRE V	
BIODEGRADATION OF RESIDUAL PVC TEXTILE MATERIALS: THE RATE	
OF MYCELIAL GROWTH OF <i>TRAMETES VERSICOLOR</i> MEASURED USING	
GIS AND PHOTOGRAMMETRY	91
RÉSUMÉ	91
ABSTRACT	92
5.1 Introduction	93
5.2 Materials and methodology	96
5.3 Results and discussion.....	103
5.4 Conclusion.....	108

ACKNOWLEDGEMENTS.....	109
CONCLUSION GÉNÉRALE	110
RÉFÉRENCES.....	113

LISTE DES FIGURES

Figures	Pages
1.1 Hydrolyse de l'ester, de l'urée et de l'uréthane (Pellizzi, 2012).....	7
1.2 Hydrolyse du nylon.....	8
1.3 Sécrétion des enzymes extracellulaires par les microorganismes sur la surface du polymère (Marten <i>et al.</i> 2003).....	12
1.4 Organigramme représentant le cheminement général de la recherche..	19
2.1 Cycle de vie des plastiques - sans les émissions et les intrants énergétiques.....	23
2.2 Schéma de la dégradation du polymère dans des conditions aérobies et anaérobies (Gu, 2003a).....	45
3.1 Hydrolyse de la liaison d'ester du polyuréthane (PU) (Gewert <i>et al.</i> , 2015).....	59
4.1 Mycélium vu par microscope électronique.....	68
4.2 Mycélium enrobant et dégradant les textiles.....	76
4.3 Photos avant et après traitement thermique.....	76
4.4 Perte de masse des échantillons de textile en nylon après 90 jours.....	77
4.5 Perte de masse des échantillons de textile en polyester après 90 jours.	78
6.1 Dechlorination of PVC (Gewert <i>et al.</i> , 2015).....	95
6.2 Photo of camera and support.....	101
6.3 Average mass reduction of PVC samples by NA and A liquid inoculums,as compared to control samples.....	104
6.4 Monochrome three band image of initial image (columns from left to right: red, green, blue): controls (substrate only, first row), non-acclimated (second row), acclimated (third row).....	105
6.5 The key image layer of the method from left to right: original image, monochrome of red band image, binary image used for pixel value quantification, for control (first row), non-acclimated (second row) and acclimated (third row).....	106
6.6 <i>T. versicolor</i> growth by substrate surface covered.....	107

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Pages
2.1 Vêtements et textiles de maison mis en valeur au Québec en 2008 (Recyc-Québec, 2011).....	26
4.1 Diminution de poids du Nylon 6 inoculé avec <i>Trametes versicolor</i> ...	71
4.2 Substrats utilisés pour la croissance des mycéliums de <i>Ganoderma lucidum</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Pleurotus pulmonarius</i> et <i>Pleurotus eryngii</i>	74
5.1 Mean values of weight loss, expressed as a percentage of the initial weight of fungi-treated textile samples.....	88
6.1 Substrates used for the degradation of PVC and the growth of <i>T. versicolor</i> mycelium.....	98
6.2 <i>T. versicolor</i> growth by substrate surface covered.....	107

GLOSSAIRE

Aérobie	Micro-organismes qui se développent en présence d'oxygène.
Anaérobie	Micro-organismes qui ne vivent qu'à l'abri de l'oxygène de l'air atmosphérique et qui utilisent pour leur développement l'oxygène présent dans les matériaux.
Bactérie	Micro-organisme unicellulaire sans noyau (procaryote) dont le génome est généralement représenté par de l'ADN circulaire. La majorité des bactéries ne contient qu'un seul chromosome.
Bioassimilation	Assimilation chimique d'une substance dans l'environnement naturel.
Biodégradable	Qui se décompose par l'action d'organismes vivants.
Biodiversité	Ensemble des espèces vivantes sur la terre et de leurs caractères génétiques.
Biomasse	Ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale.
Cellulose	Polymère le plus abondant et le plus répandu dans la nature. Il est synthétisé en abondance par les végétaux (lin, coton, etc.). Ce polymère constitue la majeure partie des parois cellulaires dont elle renforce leur structure.
Ecotoxicologie	Étude des conséquences toxiques de la contamination de l'environnement par des substances chimiques persistantes.
Enzyme	Protéine catalysant une réaction chimique. Elles sont indispensables à l'accomplissement de la grande majorité des réactions biochimiques dans la cellule. Chacune a une activité particulière, comme par exemple déclencher ou accélérer une réaction, scinder ou lier des molécules particulières.
Floculant	Substance qui a la propriété de flocculer (agrégation des particules de colloïdes en suspension dans un solvant).
Ligase	Enzyme catalysant la jonction de deux molécules.
Lignine	Polymère deuxième plus abondant sur la terre, après la cellulose. Elle est présente principalement dans les plantes vasculaires et est responsable de leur solidité et durabilité. La lignine confère une résistance à la pourriture.

Monomère	Molécule libérée lors de l'hydrolyse d'un polymère, comme le glucose et les acides aminés ou autre terme désignant une sous-unité.
Polymère	Molécule de masse moléculaire élevée constituée de monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes, comme l'amidon et les protéines.

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES

ASTM	American Society for Testing and Materials
BRF	Brown-Rot Fungi (ou en français : les pourritures brunes)
CEN	Comité Européen de Normalisation
COV	Composés organiques volatils
CPB	Champignons de pourriture blanche
DEHP	Phtalate de diéthylhexyle
FDA	Food and Drug Administration
ICI	Secteur industriel, commercial et institutionnel
ISO	Organisation internationale de normalisation
Lac	Laccases
LiP	Lignine Peroxydase
MnP	Manganèse Peroxydase
OCDE	Organisation pour la coopération et le développement économique
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon et en français Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP)
PE	Polyéthylène
POP	Polluants Organiques Persistants
PVC	Polychlorure de vinyle
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques)
RFB	Retardateurs de flammes bromés
RMN	Résonance magnétique nucléaire
VP	Versatile peroxydase (en français : peroxydases versatiles)
WPC	Wood-plastic composites (en français : composé de bois-plastique)

RÉSUMÉ

Les matières résiduelles de textile, un des éléments importants des déchets urbains au Québec, sont composées de fibres naturelles, comme le coton et la laine, et de fibres synthétiques, dont le nylon et le polyester et dans une moindre mesure de polychlorure de vinyle. Ces derniers sont récalcitrants à la dégradation et constituent une problématique environnementale lorsqu'ils ne sont plus considérés comme utiles. Ce travail a pour objectifs d'évaluer la faisabilité de dégrader ces matières résiduelles et d'explorer diverses options de gestion des textiles synthétiques dans le cadre d'une approche de développement durable.

Cette thèse comprend cinq thèmes ou travaux interreliés, présentés sous formes d'articles. Le premier thème identifie les étapes du cycle de vie des textiles synthétiques issus principalement de produits dérivés du pétrole. Des études font état d'impacts environnementaux significatifs liés à la production et à la consommation des différents produits fabriqués à partir de cette matière première. Plusieurs des produits chimiques utilisés pour leur fabrication sont dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement. Les molécules mères, leurs produits de dégradation et leurs métabolites peuvent être libérés durant le cycle de vie des textiles synthétiques. Les méthodes de gestion classiques de ces produits lorsqu'ils arrivent à la fin de leur vie utile consistent à les transporter dans des sites d'enfouissement, ou à les incinérer. Or, cette gestion laisse entrevoir divers problèmes environnementaux. Dans une perspective de développement durable, la biodégradation constitue le moyen le plus convivial pour réduire considérablement le volume des déchets de textiles synthétiques.

Le deuxième thème fait la synthèse de la biodégradation des matières résiduelles de textiles synthétiques composés de polymères tels que le polyester et le nylon. La rupture de leurs liaisons carbone-oxygène peut se faire par l'intermédiaire de plusieurs espèces de champignons de pourriture blanche qui secrètent les enzymes nécessaires à la formation des radicaux capables de briser ces liaisons. Les caractéristiques de plusieurs espèces fongiques sont analysées afin de sélectionner ou d'identifier celles produisant les enzymes efficaces à décomposer ces polymères.

Dans le cadre du troisième travail, quatre champignons font l'objet d'expériences en laboratoire. Les résultats montrent que les basidiomycètes *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus* et *Pleurotus pulmonarius* ont un grand potentiel de dégradation des matières résiduelles, plus particulièrement le *Ganoderma lucidum*. En plus de diminuer leur masse et de perdre leur couleur, les tissus sont absorbés par un réseau tenace de biomasse fongique, transformant ainsi l'intrant hétérogène en extrant homogène. Ce dernier pourrait servir de matière première pour la fabrication de produits à valeur ajoutée comme des biofiltres, des panneaux isolants, des matériaux

de rembourrage et des adhésifs pour remplacer le formaldéhyde dans un large éventail de produits du bois.

Dans le cadre du quatrième travail de recherche, l'efficacité de *Ganoderma lucidum* et de *Trametes versicolor*, seuls ou en combinaison, à dégrader deux textiles synthétiques contenant du nylon et du polyester est évalué en laboratoire par un essai d'incubation. Les résultats montrent que la dégradation de ces tissus par leur co-culture est essentiellement similaire à celle de leur monoculture respective.

Finalement, le cinquième travail de recherche évalue la vitesse de propagation mycélaire et la biodégradation des matières résiduelles de textile en PVC. Une technique d'inoculation liquide par fragmentation et fermentation acclimatée aux substrats est appliquée. L'espèce sélectionnée est le *Trametes versicolor*. La propagation de son mycélium dans le temps est quantifiée à l'aide de la photogrammétrie et de l'analyse par photos du logiciel ImageJ. Les résultats montrent qu'après 21 jours (la dégradation atteint un plateau après seulement 6 jours), les échantillons inoculés sont significativement absorbés par un réseau de biomasse fongique, mais que les échantillons non inoculés ne montrent qu'une légère perte de masse.

Mots-clés : Biodégradation, champignon de pourriture blanche (CPB), polymères synthétiques, gestion des matières résiduelles de textile en plastique

ABSTRACT

Synthetic textile waste, an important element of urban waste in Quebec, is composed of natural fibers, such as cotton and wool, and synthetic fibers, such as nylon, polyester, and, to a lesser extent, polyvinyl chloride. These synthetic fibres are difficult to degrade and become an environmental problem when the textiles are no longer useful. The objectives of this thesis are to assess the feasibility of degrading residual synthetic materials, and to explore the different ways to use the sub-products products.

This thesis is comprised of five interrelated studies, presented as articles. The first of these identifies the steps in the life cycle of synthetic textiles derived primarily from oil derivatives. Significant environmental impacts associated with the production and the use of the various products made from this raw material are analysed, since many of the chemicals used to make them are dangerous to human health and the environment. Molecules, as well as their degradation products and metabolites, can be released during the life cycle of synthetic textiles. Conventional methods to manage these products when they reach the end of their useful life are to transport them to facilities such as landfills, or incinerators. However, these methods have many environmental problems. In a sustainable development perspective, biodegradation is the best solution to considerably reduce the volume of waste synthetic textiles.

The second study summarizes biodegradation of synthetic textile waste composed of polymers such as polyester and nylon. The rupture of their carbon-oxygen bonds can be done by using one or more species of white rot fungi, since they secrete the enzymes necessary to break these bonds. Several species of these fungi are analyzed to select those producing the most efficient enzymes.

The third article analyses four fungi in the laboratory. The results show that the basidiomycetes *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus pulmonarius* have great potential for the degradation of residual materials, especially *Ganoderma lucidum*. These materials, while undergoing a reduction of mass and losing their color, are absorbed by a tenacious network of fungal biomass, transforming the heterogeneous input into a homogeneous output. This resultant biomass could then be used as raw material for the manufacture of value-added products, such as biofilters, insulation boards, cushioning materials and adhesives to replace formaldehyde in a wide range of wood products.

The fourth publication looks at the efficiency of *Trametes versicolor* and *Ganoderma lucidum*, alone, and, in combination, for degrading two synthetic textiles composed of nylon and polyester, as evaluated in laboratory incubation trials. Results show that the

degradation of these tissues by co-cultivation is essentially similar to that of their respective monocultures.

The fifth study evaluates the rate of mycelial propagation and the biodegradation of PVC textile waste. The technique used is of a fermented liquid inoculant containing fragmented *Trametes versicolor* which has been acclimated to the substrate. The spread of the mycelium over time is quantified using photogrammetry and picture analysis, using ImageJ software. Results show that after 21 days the inoculated samples are significantly absorbed by a networked mat of fungal biomass. The degradation actually reaches a plateau after only 6 days. The non-inoculated samples show only a slight loss of mass.

Keywords: Biodegradation, White-rot fungi (WRF), Synthetic polymers, Plastic textile waste management

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le problème des matières résiduelles de textile est très préoccupant. En effet si l'on prend l'exemple de la province du Québec au Canada, près de 185 000 tonnes de ces produits seraient mises au rebut chaque année par les ménages (Recyc-Québec, 2011). Selon la même source, une étude de caractérisation pour l'année 2008, indique que chaque résident du Québec jette 9 kg de textile par année, ce qui représente 3 % de l'ensemble des résidus éliminés par personne pour le secteur municipal. Toujours selon cette source, une partie non négligeable, plus de 60 % se retrouve dans les sites d'enfouissement.

Les textiles sont fabriqués à partir de deux types de polymères : naturels et synthétiques. Les premiers sont souvent à base d'eau (par exemple : protéines, cellulose, amidon, laine, soie) qui peuvent être dégradés naturellement dans l'environnement. Ils se décomposent principalement par des microorganismes, tels que les bactéries, les champignons et les algues (Raghavan, 1995). Ceux-ci sont de moins en moins utilisés par les fabricants de vêtements, ils représentent, seulement 20 % des textiles éliminés (Recyc-Québec, 2006a; Recyc-Québec, 2008).

Le deuxième type de polymères est dérivé du pétrole (par exemple : nylon, polyéthylène, polyester, téflon et époxy). Ce sont des matières organiques à base de résine (par exemple, le polyéthylène et le polypropylène), auxquelles sont ajoutées divers composés qui améliorent leurs caractéristiques. La plupart de ces plastiques sont inertes et résistent à la biodégradation (Zheng *et al.*, 2005).

Ces fibres synthétiques offrent un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux naturels; ils sont durables, hygiéniques, légers, malléables et économiques, mais ils ont l'inconvénient de se conserver relativement bien et ainsi s'accumuler

dans la nature (Mohee et Unmar, 2007). Les plastiques mis au rebut, en plus d'être très visibles, représentent une proportion de plus en plus importante des déchets solides dans les sites d'enfouissement créant ainsi une pollution nuisible à l'environnement naturel. Le public est de plus en plus préoccupé par la dégradation de l'environnement liée à l'élimination des plastiques conventionnels (Kumar *et al.*, 2007). Selon ces auteurs, cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des pratiques d'élimination de ces déchets qui seraient plus respectueuses de l'environnement. Dans le monde d'aujourd'hui, la vie sans plastiques est inconcevable (American Chemistry Council, 2011). En effet, les plastiques sont essentiels dans notre société moderne, mais certaines de ses utilisations abusives ne sont pas durables (Lithner, 2011).

Une minéralisation complète de ceux-ci en dioxyde de carbone, en eau et en molécules inorganiques par photodégradation et biodégradation est, pour la plupart des plastiques, extrêmement lente, particulièrement dans le milieu marin, puisque la dégradation est surtout susceptible de se produire par rayonnement solaire et par oxydation thermique (Gregory et Andrady, 2003). Cela signifie que le délai prévu pour l'altération naturelle complète est très long et pourrait, dans certaines situations, prendre plusieurs centaines d'années (Lithner, 2011).

La dégradation naturelle de ces déchets par la biodégradation et la mycoremédiation, devrait faire l'objet d'études plus approfondies, car cette transformation est économique et conviviale sur le plan de l'environnement (Priyanka et Archana, 2011). Selon ces auteurs, la compréhension des paramètres impliqués dans les interactions des micro-organismes et des plastiques pourrait conduire à une meilleure biodégradabilité.

Depuis quelques années, la prise de conscience de l'impact négatif des déchets plastiques sur l'environnement a conduit à développer de nouveaux types de

plastiques biodégradables à base de « biopolymères ». Ceux-ci peuvent présenter des avantages lors de la gestion de ces déchets. Ils offrent une solution attrayante au problème environnemental de l'élimination des déchets en plastique (Calil, 2006). La production mondiale de ces biopolymères est en croissance depuis 1990 et ne cesse d'augmenter depuis. La capacité de production a été multipliée par 500 entre 1990 et 2005. Cette production reste cependant très faible au regard des quantités de plastiques traditionnels produites annuellement (57 millions de tonnes en 2010 et 80 millions de tonnes prévues pour 2020). Celle-ci ne pourra pas à court et moyen termes remplacer l'ensemble des polymères d'origine pétrochimique (Saadi, 2008). Cependant une utilisation grandissante de ces polymères permettrait à long terme de diminuer la consommation de polymères d'origine pétrochimique non renouvelable (Lefaux, 2005).

Les scientifiques du monde entier cherchent des techniques respectueuses de l'environnement pour la manipulation et la gestion des déchets de plastique. Les activités de bioassimilation et de minéralisation par les champignons de pourritures blanches (CPB) seraient une de ces techniques (Shah *et al.*, 2008).

Dégradation et biodégradation

La dégradation peut être abiotique (lorsqu'elle est causée par des facteurs physiques tels que l'oxygène, l'eau ou la lumière) et/ou biotique (lorsqu'elle est due à l'action de micro-organismes) (Calmon-Decriaud *et al.*, 1998). Dans la nature, celles-ci peuvent être combinées et conduire les polymères à divers degrés de dégradation de fragilisation, de fragmentation et de solubilisation (Lefaux, 2005).

L'ISO 472 (2013) définit la dégradation comme étant une « modification dans la structure chimique d'un plastique entraînant des changements de propriétés » par opposition à la détérioration qui est définie comme étant une « modification

permanente dans les propriétés physiques d'un plastique mise en évidence par une altération de ces propriétés ». La dégradation d'un matériau signifie la perte de ses propriétés physico-chimiques (Vert *et al.*, 1992). Ces auteurs estiment qu'il est nécessaire de distinguer les deux situations suivantes :

- Le matériau est dégradé partiellement, ce qui aboutit à la formation de fragments macromoléculaires qui peuvent être plus petits mais très semblables au matériau d'origine d'un point de vue chimique.
- Le matériau est dégradé, ce qui se produit par la rupture des chaînes macromoléculaires provoquée par un procédé chimique (hydrolyse ou une oxydation), ou par des agents biologiques (microorganismes ou enzymes), ou les deux conjugués. Les produits de dégradation résultants peuvent être dispersés dans l'environnement sans former d'interactions, ou peuvent être intégrés dans des cycles biologiques et transformés en eau et en dioxyde de carbone (CO₂), ou être assimilés par des micro-organismes et ainsi contribuer à la formation d'une nouvelle biomasse.

Le Comité Européen de Normalisation (2006) définit la dégradation comme étant un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau et est caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation.

Ce même comité définit les matériaux biodégradables comme étant un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau. Un matériau est biodégradable lorsque la dégradation résulte d'une action des microorganismes; les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse.

Deux organismes de normalisation proposent les définitions générales d'un polymère biodégradable. L'Organisation Internationale de Normalisation (International Standards Organization: ISO) définit celui-ci comme étant un polymère ayant subi un changement significatif dans sa structure chimique sous des conditions environnementales spécifiques entraînant une perte de certaines propriétés (ISO 472, 2013). Selon la même source, les changements de la structure chimique résultent de l'action de micro-organismes. Le CEN (Comité Européen de Normalisation, 2006) précise que la dégradation du polymère biodégradable résulte de l'action de micro-organismes et dont la conversion ultime donne de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et une nouvelle biomasse.

La norme ISO 472 (2013) décrit la biodégradation des plastiques comme un changement significatif dans sa structure chimique sous des conditions environnementales spécifiques entraînant une perte de certaines propriétés. Les changements de la structure chimique résultent de l'action de micro-organismes.

L'Association Française de Normalisation subdivise la biodégradation en trois étapes successives et/ou concomitantes (NFU 52001, 2005) :

La fragmentation : comprend l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs causant une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits. Cette étape peut conduire à une dislocation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier. La désintégration a lieu lorsqu'il y a cassure d'un matériau en petits fragments où 90 % ont une granulométrie ne dépassant pas 2 mm (Calmon-Decriaud *et al.*, 1998).

La bioassimilation : celle-ci représente un phénomène par lequel la (micro) faune et/ou la (micro) flore, composants élémentaires de la biomasse, utilise(nt) un matériau

comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont absorbés par les voies métaboliques des micro-organismes.

La minéralisation : celle-ci est le processus au cours duquel les composés assimilés sont minéralisés; ils sont décomposés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies.

D'autres auteurs considèrent que ces définitions ne sont pas toujours claires et donnent lieu à de nombreuses interprétations sur le sens exact du terme biodégradable et de son application sur les composés organiques (Lefaux, 2005). Par ailleurs pour les fins de cette étude, la biodégradabilité est considérée comme étant la capacité inhérente d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour décomposer progressivement sa structure et ainsi se convertir en CO_2 et/ou CH_4 , H_2O , matières résiduelles minérales éventuelles, chaleur et participer à une restructuration de la biomasse (Hakkarainen *et al.*, 2000).

Biodégradation des fibres synthétiques issues de la pétrochimie

La biodégradation des fibres synthétiques issues de la pétrochimie, comme le polyester, le nylon et le polychlorure de vinyle (PVC) est brièvement décrite ci-après :

Les polyesters sont des matériaux obtenus à partir de polymères de synthèse. Ces derniers renferment des liaisons hydrolysables sous l'action des micro-organismes (Kim, 2003). Les trois groupements les plus susceptibles de subir une scission des liaisons sont l'ester, l'urée di-substituée, l'uréthane (Pellizzi, 2012) (figure 1.1).

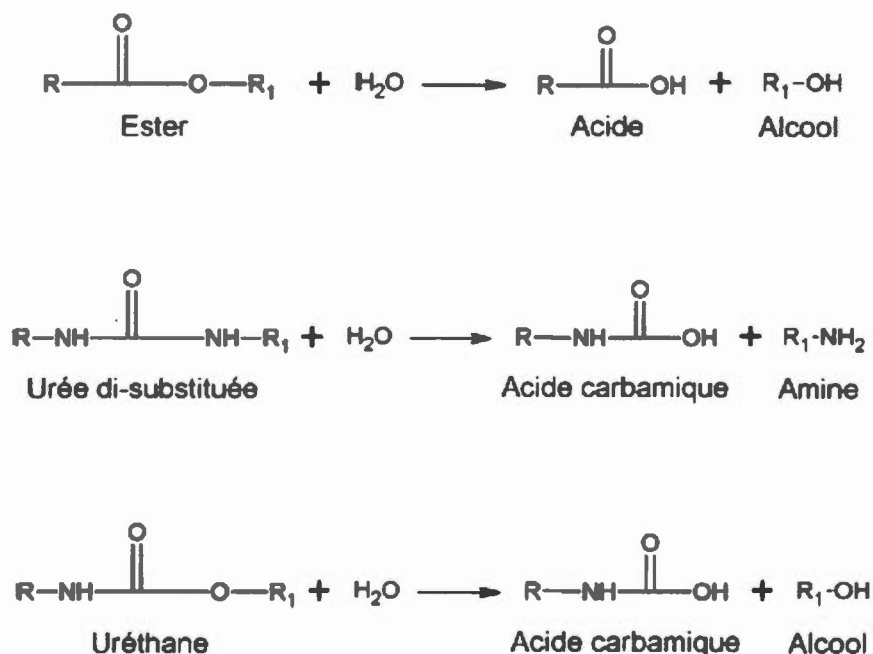


Figure 1.1 Hydrolyse de l'ester, de l'urée di-substituée et de l'uréthane
(Pellizzi, 2012)

Les nylons sont des polyamides (polymères possédant des amides récurrents dans leur chaîne principale) ayant plusieurs applications; les soies, les cordes, les tissus, les filets de pêche, les pièces automobiles, etc.) (Szostak *et al.*, 2004). Le nylon 6 possède plusieurs noms commerciaux, y compris perlon, nylon et steelon. (Szostak *et al.*, 2004). Ces fibres résultent de la polycondensation d'un diacide sur une diamine ou d'un acide aminée (Saadi, 2008). Ils possèdent des liaisons potentiellement hydrolysables par attaque enzymatique, au niveau de la liaison amide (Klun, 2003). Leur biodégradation se fait principalement par l'hydrolyse de leurs amides (Müller *et al.*, 2001; Szycher, 2013; Chonde *et al.*, 2012a) (figure 1.2).

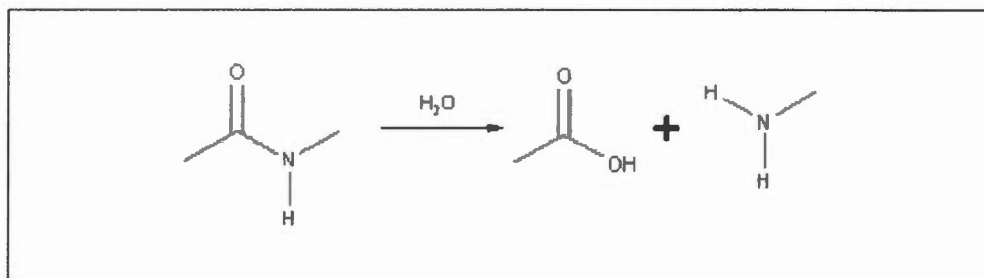


Figure 1.2 Hydrolyse du nylon (New World Encyclopedia, 2014)

Les PVC sont des polymères et des copolymères d'hydrocarbures éthyléniques. Ce sont des plastiques pouvant subir une attaque fongique dans certaines conditions; c'est le cas lorsque des additifs sont ajoutés (Webb, 2000). La présence d'un atome de chlore dans sa formule chimique confère au monomère ses caractéristiques distinctives. C'est cette présence qui est responsable de sa dégradation en produisant de l'acide chlorhydrique (HCl) (Pannico, 2010).

Les halogènes et surtout le chlore augmentent la résistance à la biodégradation aérobie (Sayler *et al.*, 1997), c'est pourquoi, la dégradation abiotique qui déchlorure le polymère précède la biodégradation (Gewert *et al.*, 2015).

Microorganismes

Les champignons et bactéries sont les deux types de microorganismes qui jouent un rôle déterminant dans la biodégradation des polymères naturels et synthétiques; ils sont capables de synthétiser des réactions enzymatiques sur un polymère, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéralisation (Saadi, 2008). Si les micro-organismes sont responsables de la dégradation et de la détérioration des polymères, ces processus ne dépendent pas seulement de la structure chimique et de la composition du polymère mais également des conditions environnementales rencontrées. La biodégradation est donc causée par une activité biologique, plus

particulièrement une action enzymatique aboutissant à une modification significative de la structure chimique du matériau (Lefaux, 2005).

Même si les microorganismes sont responsables de la détérioration et de la dégradation des polymères, ces transformations ne dépendent pas seulement de la structure chimique et de la composition du polymère, mais aussi des particularités de l'environnement. La biodégradation est provoquée par une activité biologique, notamment par une action enzymatique conduisant à une transformation significative de la structure chimique de la matière (Lefaux, 2005).

Plusieurs chercheurs ont orienté leurs travaux sur les traitements biologiques des résidus de plastiques (Deguchi *et al.*, 1997). Ces traitements mettent à profit les capacités métaboliques des microorganismes (Cornu, 2012). Cet auteur souligne que les espèces fongiques utilisées en matière de biodégradation possèdent un potentiel métabolique incroyable.

Les organismes hétérotrophes, comme les bactéries et les espèces fongiques jouent un rôle capital comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes en substances organiques simples et en composés inorganiques (Saadi, 2008). Les champignons sont des organismes eucaryotes hétérotrophes caractérisés par une paroi constituée de chitine. Ils ont un appareil végétatif très simple, le thalle, qui peut être filamenteux ou levuriforme, et se reproduisent par des spores issues de reproduction sexuées et/ou asexuées (Courtecuisse, 2007). Ils occupent une place importante parmi les microorganismes du sol, par leur rôle et leur abondance. Ils représentent 75 % de la biomasse microbienne du sol (Harms *et al.*, 2011) et interviennent dans les cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote et contrôlent la transformation de la matière organique et la disponibilité des nutriments (Kirk *et al.* 2004). Les champignons sont principalement des organismes terrestres; ils sont estimés à environ 1 500 000 espèces dont 5 % seulement seraient décrites

(Hawksworth, 2001). Ils ne sont pas chlorophylliens, donc ils sont incapables de photosynthèse et doivent rechercher leur carbone dans les composés organiques. Ils sont soit symbiotiques et se développent en association avec d'autres organismes avec tolérance ou bénéfice pour les deux partenaires, soit parasites et provoquent chez l'hôte des maladies. De même, ils peuvent être saprotrophes et vivent essentiellement sur des organismes morts (Kirk *et al.*, 2004). Ceux-ci se développent aux dépens de la matière organique d'origine animale ou végétale en décomposition. On distingue les saprotrophes ligninolytiques communément appelés champignons de pourriture blanche en raison de leur capacité à dégrader la lignine (Cornu, 2012).

Selon Pointing (2001), les capacités des champignons à dégrader un grand nombre de polluants de structures variées et complexes ont été démontrées en conditions de laboratoire. Ces capacités sont liées à leurs productions enzymatiques riches et variées, notamment les enzymes extracellulaires ligninolytiques. Ces enzymes, peu spécifiques du substrat, sont capables de métaboliser une large gamme de polluants organiques. Ainsi le mycélium fongique possède un dispositif pour dégrader des xénobiotiques. Ces derniers deviennent les substrats potentiels des systèmes enzymatiques intracellulaires. La biodégradation des résidus de textile concerne principalement des espèces saprophytiques ligninolytiques appartenant aux phylums des basidiomycètes et ascomycètes.

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Ces derniers se lient par l'intermédiaire de liaisons amide, résultant de la réaction des fonctions amine sur les fonctions acides, pour constituer la chaîne peptidique (Saadi, 2008).

Les enzymes produites par les CPB sont capables de biodégrader des matières résiduelles de textile synthétique (polyester et nylon) en formant les radicaux nécessaires pour briser leurs liaisons (Lekounougou, 2008). Les CPB sont les seuls organismes capables de dégrader à la fois la lignine et la cellulose et les hémicelluloses, et ceci grâce à la production et à l'implication d'enzymes oxydatives extracellulaires dans la dépolymérisation de la lignine (Cullen et Kersten, 2004). Les enzymes extracellulaires produites par les CPB comprennent les lignines peroxydases, les peroxydases de manganèse et les laccases (Tuor *et al.*, 1995; Elisashvili et Kachlishvili, 2009; Cornu, 2012).

Facteurs de la biodégradation des polymères

Les propriétés intrinsèques de l'échantillon du matériau à l'étude influencent beaucoup sa biodégradabilité; les structures moléculaires doivent d'abord être dégradées, puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des microorganismes (Saha et Tsuji, 2006).

Ainsi, les macromolécules naturelles, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc., sont généralement dégradées dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation (Chandra et Rustgi, 1998). Les polyesters aliphatiques flexibles sont dégradés biologiquement et les polyesters aliphatiques/aromatiques rigides sont généralement considérés comme inertes (Saadi, 2008).

Une des principales différences entre les protéines et les polymères synthétiques concerne leur composition chimique. Contrairement aux polymères synthétiques, les protéines ne possèdent pas d'unités se répétant régulièrement le long des chaînes polypeptidiques. Cette irrégularité rend les chaînes macromoléculaires protéiques moins cristallisables et probablement biodégradables. Au contraire, les polymères synthétiques sont formés généralement d'unités de répétition d'où une régularité

favorisant la cristallisation et rendant les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes (Cai *et al.*, 1996).

Les microorganismes peuvent produire deux types d'enzymes : des exo et des endo-enzymes. Les exo-enzymes hydrolysent spécifiquement les liaisons ester situées en bout de chaîne, libérant ainsi des monomères; la masse molaire moyenne du polymère varie lentement avec une perte de masse globale. Les endo-enzymes provoquent entre autres la rupture des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel (figure 1.3). Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée (Saha, 2006).

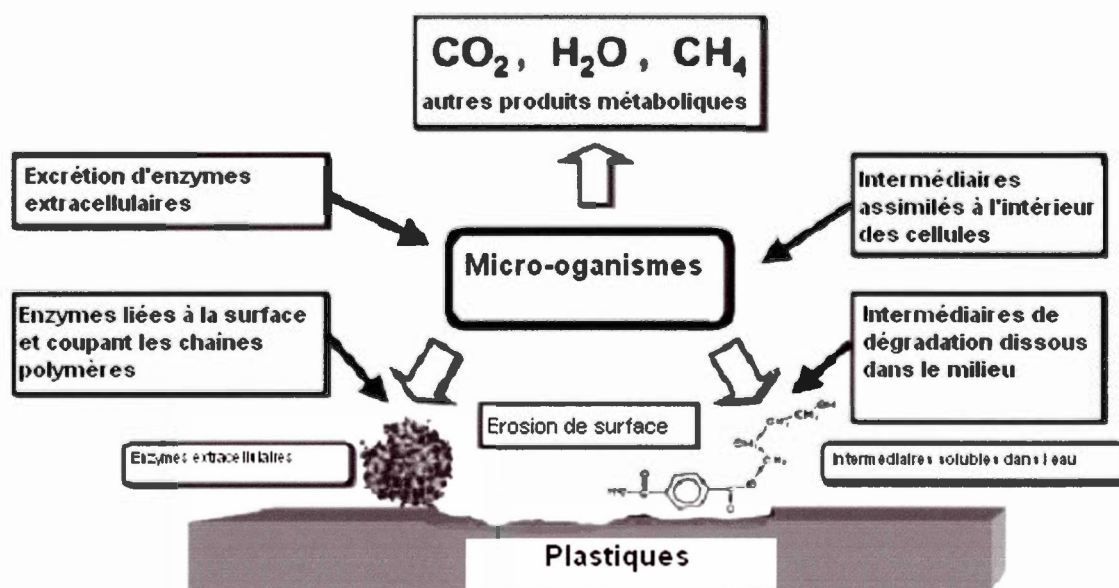


Figure 1.3 Sécrétion des enzymes extracellulaires par les microorganismes sur la surface du polymère (Marten *et al.* 2003)

Mécanismes de la dégradation des polymères

Tous les matériaux polymères sont exposés aux conditions naturelles environnementales et leur surface est recouverte par des micro-organismes, sauf les pièces stériles (Gu, 2003b). Toujours selon cette source, les micro-organismes sont capables de dégrader une large gamme de polymères naturels et synthétiques.

Les deux principaux mécanismes de la dégradation d'un matériau sont l'oxydation et l'hydrolyse. L'oxydation peut être chimique ou biologique. La première est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. La seconde est catalysée par des enzymes appelées oxydoréductases.

L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou biologique. La première est caractérisée par l'équation suivante : $R_1COOR_2 + H_2O = R_1COOH + R_2OH$ et est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Cette réaction conduit à la libération de fragments moléculaires de plus petites tailles. Ces fragments peuvent contribuer à accélérer l'hydrolyse et où ils seront dispersés dans le milieu extérieur où ils pourront être assimilés par les micro-organismes. L'hydrolyse biologique, contrairement à l'hydrolyse chimique, est catalysée par des enzymes, en général des dépolymérases (Chandra et Rustgi, 1998).

Évaluation de la biodégradation des polymères

L'évaluation de la biodégradabilité des polymères se fait à l'aide de différentes échelles de mesure et de tests permettant de caractériser et/ou de quantifier la biodégradation (ou non) d'un matériau.

Les échelles de mesure permettant une évaluation de la biodégradabilité d'un matériau et sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes (ces mesures s'appliquent non seulement aux polymères de base, mais aussi aux additifs). Plusieurs paramètres peuvent être suivis (Clarinval et Montfort-Windels, 2003) :

- Changement d'aspect du matériau : Observation de la colonisation microbienne à la surface du polymère et l'examen des modifications macroscopiques (fragmentation, érosion, etc.) et/ou microscopiques (modification de la morphologie). Les techniques utilisées sont notamment les microscopes optiques, électroniques ou à force atomique.
- Perte de masse : L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.
- Évolution des propriétés thermiques et mécaniques : Ce sont des mesures indirectes de la biodégradation (comme la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc.) d'un polymère. Elles permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.
- Distribution des masses molaires : Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Elle permet d'affiner la compréhension des principes de mécanismes de dégradation.
- Consommation en oxygène : Cette méthode mesure l'activité biologique en présence du matériau.
- Émission de CO₂ : Cette méthode mesure l'activité biologique. Elle est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie d'exclusion stérique.

L'évaluation de la biodégradabilité des polymères se fait aussi à l'aide de tests permettant de caractériser et/ou de quantifier la biodégradation (ou non) d'un matériau. Pour choisir un test, plusieurs critères sont à considérer : la similitude avec le milieu naturel, la durée de l'essai, la reproductibilité des mesures, les facteurs

importants pour comparer les polymères entre eux, le classement en fonction de leur degré de biodégradabilité et le coût du test. Les tests de biodégradation et d'écotoxicité communément utilisés par la communauté scientifique sont décrits ci-après :

Tests en milieu gélosé : Le polymère peut se présenter sous les formes d'un film ou d'une éprouvette d'épaisseur réduite et sous forme de poudre intégrée ou non à la gélose (Norme ISO 846, 1997).

Tests respirométriques en milieu liquide (ISO 14852, 1999) : Ces tests mesurent la respiration des micro-organismes dégradant le matériau testé. Différents organismes de réglementation (ASTM D5209, 1991; OCDE 301B, 1993) ont établi des normes concernant les tests de biodégradation en milieu liquide. Ces normes ont été développées afin de mesurer la biodégradabilité de composés solubles ou insolubles en milieu aqueux. Cette méthode est basée sur la mesure du dioxyde de carbone produit durant la biodégradation de matériaux plastiques. Le principe de ces tests consiste en la mise en contact d'un matériau avec un inoculum biologique (composés essentiellement de micro-organismes floculants et mélangés avec de l'oxygène dissous dans l'eau usée de station d'épuration). Cependant, il est également possible d'inoculer le milieu avec une seule souche microbienne ou un mélange de plusieurs souches sélectionnées. La seule source de carbone est le matériau, soluble ou non, que l'on place dans le réacteur sous la forme de film ou de poudre. Le milieu ainsi préparé est placé sous agitation constante et alimenté par un flux gazeux exempt de CO₂. La production de CO₂ est exprimée en pourcentage par rapport à la quantité totale théorique de CO₂ (ISO 14852, 1999). Tel que décrit dans la littérature (Calmon *et al.*, 2000), le test de Sturm semble être la méthode la plus appropriée pour l'évaluation de la biodégradabilité en milieu aqueux.

Tests respirométriques en milieu compost (ISO 14851, 1999) : Ces tests mesurent le taux de dégradation du polymère. Le compost est placé dans un équipement de laboratoire qui permet de contrôler et d'enregistrer l'humidité, l'aération et la température. Le CO_2 produit est exprimé en pourcentage de CO_2 total théorique. Ceux-ci permettent d'obtenir une concentration en O_2 constante par la détection des variations de pression et correction de celle-ci par la libération d' O_2 . Cette méthode est fiable et permet l'automatisation du montage et l'obtention de mesures cinétiques précises. Les systèmes respirométriques présentent l'avantage de mesurer la biodégradation de composés peu solubles dans l'eau et peuvent être automatisés. La production en dioxyde de carbone est mesurée par un système qui est sensiblement le même que celui du test de Sturm (1973). Son coût de mise en œuvre limite son utilisation (Reuschenbach *et al.*, 2003).

Test ASTM D5988 (1996) : Ce test permet d'évaluer le taux de biodégradation d'un film de paillage agricole mis en contact avec un échantillon de sol (ou de compost) dans des conditions aérobies. Il est applicable à tous les matériaux qui n'ont pas un comportement inhibiteur vis-à-vis des microorganismes du sol. Une adaptation de cette norme s'applique à l'étude des polymères biodégradables (Saadi, 2008).

Tests d'écotoxicité : Selon Kapanen et Itavaara (2001) les tests d'écotoxicité ne sont pas destinés à évaluer la biodégradabilité d'un matériau mais représentent plutôt un complément indispensable de ceux-ci car ils permettent de s'assurer de l'innocuité du processus de biodégradation et des sous-produits émis dans le milieu naturel. Les éventuels effets écotoxiques étant directement liés à la présence des sous-produits de biodégradation émis dans le milieu, il est important de mettre en parallèle ces observations avec les résultats issus des analyses d'identification chimique des résidus, fractions ou composés chimiques simples issus de la biodégradation du polymère.

Tests pour évaluer l'action microbienne : Ces tests s'effectuent visuellement ou au microscope par l'observation de la croissance microbienne. Ils ne permettent pas de chiffrer la biodégradabilité d'un matériau mais ils s'avèrent très intéressants pour rechercher les souches microbiennes aptes à dégrader un polymère particulier et de mettre en évidence certains effets inhibiteurs (fongistatiques ou bactériostatiques) ou même létaux du matériau lui-même ou de certains de ses additifs (Saadi, 2008).

Objectifs

Le but principal de ce projet de recherche est d'étudier la dégradation de matières résiduelles de textile synthétique par la colonisation de souches fongiques saprotrophes, ainsi que les applications qui pourraient en découler. Ce travail vise à étudier la dégradation de ces déchets par une approche pluridisciplinaire des différents aspects de la biodégradabilité en milieu liquide et en milieu solide aérobie. Il existe une profonde interdépendance entre les objectifs biologiques de biodégradation par des microorganismes et les applications industrielles des matériaux polymères. Ces deux aspects sont décrits dans le chapitre III.

L'introduction présente une synthèse bibliographique sur la notion de biodégradabilité (définitions, mécanismes, méthodes de mesure). Le premier chapitre est consacré à l'étude des étapes du cycle de vie des textiles issus principalement de produits dérivés du pétrole. Plusieurs points sont abordés : matières plastiques utilisées (comme le nylon, le polyester et le PVC); impacts environnementaux liés à la production et à la consommation des produits fabriqués; produits chimiques dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement; méthodes classiques pour gérer ces produits lorsqu'ils arrivent à la fin de leur vie utile.

Le chapitre II discute de la rupture des liaisons carbone-oxygène par des champignons de pourriture blanche, ainsi que les enzymes nécessaires à la formation

des radicaux pour briser ces liaisons. Plusieurs espèces de ces champignons sont analysées pour dépister celles produisant les enzymes les plus aptes à décomposer ces polymères.

La partie « Résultats » est divisée en trois articles présentés aux chapitres III, IV et V. Le premier aborde les expériences en laboratoire de la biodégradation de ces textiles par quatre champignons de pourriture blanche et les possibilités que ceux-ci puissent servir de matière première pour la fabrication de produits à valeur ajoutée. Le chapitre IV étudie les effets synergétiques d'un groupe de champignons de pourriture blanche et le dernier article porte sur la vitesse de propagation mycélaire et la biodégradation des PVC. Pour conclure, une description d'un projet mettant de l'avant les enjeux économiques de la biodégradation fongique des matières résiduelles de textile synthétique. Ce projet présente la conception et la construction de biofiltres fongiques à partir de résidus de textiles. Le cheminement général de la recherche est schématiquement illustré de la manière suivante (figure 1.4).

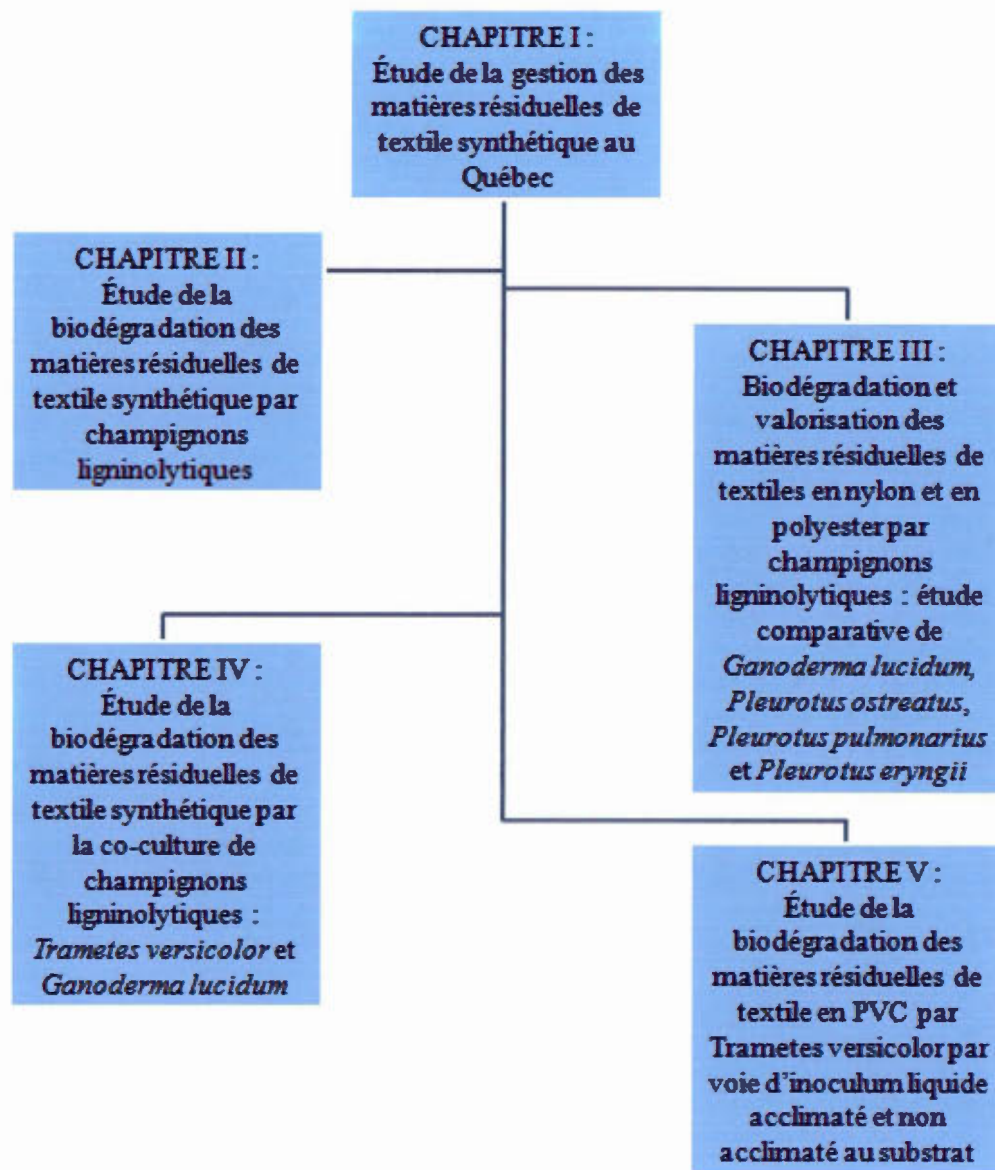


Figure 1.4 Organigramme représentant le cheminement général de la recherche

CHAPITRE I

ÉTUDE DE LA GESTION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE TEXTILE SYNTHÉTIQUE AU QUEBEC

RÉSUMÉ

Les textiles synthétiques sont confectionnés principalement à partir de fibres issues de produits dérivés du pétrole. Plus de 80 % des vêtements sont fabriqués à partir de matières plastiques comme le nylon, le polyester et le polychlorure de vinyle. Des études sur le cycle de vie des plastiques font état d'impacts environnementaux significatifs liés à la production et à la consommation de ces derniers. Plusieurs des produits chimiques utilisés pour leur fabrication sont dangereux pour la santé humaine et/ou engendrent des nuisances pour l'environnement. Ces produits chimiques et leur dégradation peuvent être libérés durant le cycle de vie des textiles synthétiques. Les polymères plastiques ne sont pas considérés comme toxiques, mais souvent les fabricants de textiles synthétiques emploient des monomères résiduels non liés, des produits chimiques polymérisés, des produits dégradés et des additifs ayant des propriétés toxiques. Les méthodes classiques pour gérer ces produits lorsqu'ils arrivent à la fin de leur vie utile consistent à les transporter vers les sites d'enfouissement, à les recycler ou à les incinérer. Cependant, dans une perspective environnementale, la biodégradation est la solution la plus prometteuse.

Mots-clés : Environnement, Recyclage, Biodégradation, Déchets plastiques, Matières résiduelles de textile

ABSTRACT

Synthetic textiles are made primarily from fibers obtained from petroleum derivatives and are widespread in society. More than 80 % of clothes are made from plastics such as nylon, polyester and polyvinyl chloride. Studies on the lifecycle of plastics indicate significant environmental impacts associated with the production and consumption of synthetic textile products. Many of the chemicals used to make them are dangerous to human health and the environment. These chemicals, and their components, can be released during the life cycle of synthetic textiles. Plastic polymers are not considered to be toxic, but in synthetic textiles, there are often non-bound residual monomers, polymerized chemicals, degraded products and additives, some with toxic properties. Conventional methods for handling textiles when they reach the end of their useful life are to landfill, to recycle or to incinerate them. However, from an environmental perspective, biodegradation may become one of the most promising solutions.

Keywords: Environment, Recycling, Biodegradation, Plastic waste, Textile waste

1.1 Introduction

Les fibres naturelles, comme la laine et le coton, sont de moins en moins utilisées dans la fabrication de vêtements. Les fibres synthétiques, qui sont composées de produits dérivés du pétrole, comme le polyester et le nylon, occupent la plus importante part du marché de fabrication des textiles et des vêtements, soit la dernière année pour laquelle des données sont disponibles (Recyc-Québec, 2008). Ainsi près de 80 % des textiles éliminés sont constitués de fibres synthétiques et 20 % de fibres naturelles (Recyc-Québec, 2006a, Recyc-Québec, 2008). Bien qu'elles prennent du temps à se décomposer, ces dernières sont biodégradables, contrairement aux fibres synthétiques (Recyc-Québec, 2008). Les différentes stratégies de gestion en fin de vie utile sont décrites dans la présente étude.

Des ouvrages sur leur cycle de vie font ressortir les effets significatifs sur l'environnement liés à la production et à la consommation de ceux-ci en termes d'énergie utilisée, de consommation de ressources et d'émission de gaz à effet de serre (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 2006). Le cycle de vie des plastiques peut être décrit de la manière suivante (figure 2.1).

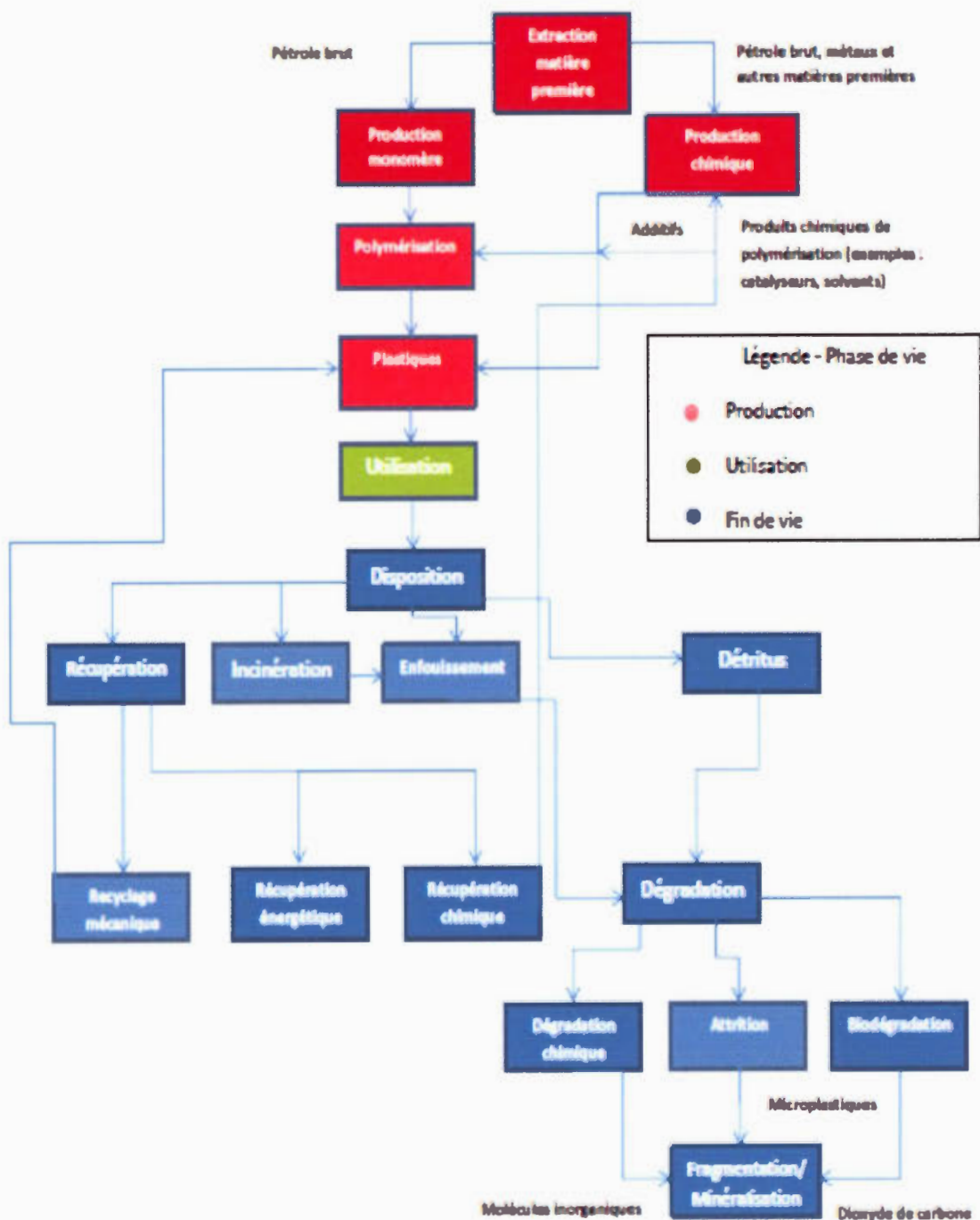


Figure 2.1 Cycle de vie des plastiques - sans les émissions et les intrants énergétiques (Lithner, 2011, Adaptation)

1.2 Disposition des rebuts de textile synthétique

L'élimination des déchets est un défi de taille, dû à la capacité décroissante des lieux d'enfouissement et à la multiplication des contraintes législatives et réglementaires dans le domaine (Huhtala, 1999). L'accumulation et la gestion des déchets de textile sont extrêmement préoccupants au niveau mondial. Selon l'Agence européenne pour l'environnement, le niveau de gaspillage des ressources pose de sérieux problèmes législatifs et le flux des produits ou des déchets destinés à l'élimination est devenu hors contrôle (Fagan, 2003).

Les activités anthropiques dépassent les capacités régénératives de la biosphère (Marchettini *et al.*, 2007). Selon ces auteurs, l'amélioration de la gestion des matières résiduelles devient de plus en plus incontournable pour les pays développés. Dans les pays industrialisés, la gestion conventionnelle des rebuts de plastique consiste, soit à les récupérer, les incinérer ou les enfouir (Jayasekara *et al.*, 2005). Les autres finissent comme détritiques dans l'environnement (Barnes *et al.*, 2009).

1.3 Récupération

La récupération consiste à extraire les matières valorisables des déchets et à les acheminer pour une mise en valeur (Bureau, 2009). La récupération est une alternative à l'envoi des déchets aux sites d'enfouissement. Celle-ci peut se faire en les recyclant mécaniquement, en récupérant l'énergie ou en récupérant les produits chimiques. Elle permet souvent d'économiser des ressources naturelles et de diminuer la quantité de déchets destinés à l'enfouissement et par ricochet de diminuer l'espace nécessaire pour la mise en décharge (Lithner, 2011).

Une centaine de récupérateurs et de recycleurs répartis dans 15 des 17 régions administratives du Québec sont inscrits dans le Répertoire québécois des récupérateurs, recycleurs et valorisateurs de Recyc-Québec. La majorité de ces

organismes (90 %) effectue la récupération des textiles pour la revente locale et internationale. Les 10 % restants sont des recycleurs (Recyc-Québec, 2011). La réglementation actuelle interdit l'emploi de textiles recyclés pour des fins de rembourrage (Bulletin Vert, 2013).

La récupération pour la revente est l'activité principale de la mise en valeur des vêtements usagés au Québec, mais celle-ci poursuit un objectif social plutôt qu'environnemental et la plupart des organismes qui œuvrent dans ce domaine sont à but non lucratif (Bulletin Vert, 2013). Un de ces organismes, Certex, créé en 1992, est très actif dans les secteurs du réemploi et de la valorisation de vêtements, de souliers, d'accessoires de mode et de jouets. Elle traite chaque année environ 6 000 tonnes de matières textiles et compte en valoriser 2 000 tonnes additionnelles grâce à sa nouvelle usine de Terrebonne (Recyc-Québec, 2015). Les vêtements invendus sont envoyés aux sites d'enfouissement. Ils représentent plus de mille tonnes annuellement pour la société Certex (Kemp, 2013). Plusieurs facteurs font en sorte que les matières résiduelles de textile (MRT) ne trouvent pas preneurs, notamment la surabondance de ces textiles, la mode, la courte durabilité des fibres, le manque d'espace des organismes de bienfaisance, la connotation négative des vêtements usagés, etc. (Bulletin Vert, 2013).

La politique de gestion des matières résiduelles du gouvernement du Québec visait à récupérer entre 1998 et 2008, 50 % des résidus textiles du secteur municipal et 70 % du secteur industriel, commercial et institutionnel (ICI) (Recyc-Québec, 2011). Les résultats montrent que seulement 70 400 tonnes de ces produits sont valorisées en fin de vie utile pour un taux de 38 % (tableau 2.1).

En 2011, chaque résident de la province se procurait 27 kg de vêtement et de textile maison, ce qui correspond à environ 205 000 tonnes de produits textiles acquis par l'ensemble des Québécois. Cette évaluation pose l'hypothèse qu'à chaque année, une quantité équivalente de produits achetés est aussi mise au rebut par les ménages, en

supposant que la capacité d'entreposage par ceux-ci (garde-robe) reste constante (Recyc-Québec, 2011) (tableau 2.1)

Tableau 2.1 Vêtements et textiles de maison mis en valeur au Québec en 2008
(Recyc-Québec, 2011)

<u>Vêtements et textiles de maison</u>	<u>Total (tonnes)</u>
Quantité consommée par les ménages	205 000
Moins – Quantité perdue due à l'usage et à l'entretien (estimée à 10%)	(20 500)
Quantité rebutée par les ménages (destinée à la récupération ou à l'élimination)	184 500
Moins – Quantité mise aux déchets par les ménages	(67 200)
Quantité destinée au réemploi et au recyclage	117 300
Moins – Quantité mise aux déchets par les organismes de 1ère ligne	(46 300)
Quantité mise en valeur	71 000
Taux de mise en valeur (70 400/184 500)	38%

Les quantités de résidus de textile du secteur ICI ne sont pas connues avec précision, mais vue la qualité et la rareté croissante des rebuts de textiles postindustriels, l'on estime que leur taux de mise en valeur est d'au moins 75 %, ou environ 15 000 tonnes annuellement (Recyc-Québec, 2011).

Récupération mécanique

Le recyclage mécanique consiste à transformer des déchets de matières plastiques en produits de matières plastiques prêts à l'emploi par des moyens physiques (broyage, déchiquetage, lavage, séchage et fusion) (Milieu, Éducation, Nature & Société, 2001; BIO Intelligence Service, 2013).

Cependant, les déchets des fibres synthétiques ne sont pas faciles à recycler pour deux raisons : (1) il est difficile de les broyer car ils sont très résistants, et (2) l'hétérogénéité des fibres rend le processus d'homogénéisation plus compliqué (Hawley, 2015). Au plan environnemental, social et réglementaire, le recyclage mécanique a toujours été considéré comme le mode de valorisation des déchets plastiques à privilégier (Syndicat National du Recyclage des Matières Plastiques, s.d.).

Le recyclage mécanique est en développement pour la plupart des produits en plastique. Le recyclage mécanique nécessite la séparation des plastiques des autres déchets. Si les plastiques sont intimement mélangés avec d'autres matières, il sera difficile, quasiment impossible, d'utiliser les méthodes de recyclage mécanique (Duval, 2009). Les déchets plastiques qui sont difficilement recyclables peuvent être utilisés à des fins de valorisation énergétique ou de réutilisation par d'autres industries, ou sont, en dernier recours, mis en décharge (BIO Intelligence Service, 2013).

Récupération énergétique

La valorisation énergétique par incinération de déchets de matières plastiques en Europe représente 30 %, tandis que le recyclage ne représente que 20 % (PlasticsEurope, 2009). Par ailleurs, puisque la plupart des plastiques proviennent de sources fossiles, leur combustion peut entraîner des émissions de substances dangereuses qu'il faut traiter et peut contribuer au réchauffement planétaire (Lithner, 2011). De plus, cette pratique n'incite pas une réduction de la consommation matérielle, ni énergétique de la société (Bureau, 2009).

La récupération d'énergie complète le recyclage. En se basant sur des données générées par des pays européens, l'Association canadienne de l'industrie des plastiques (2015), conclut que les pays avec des taux de récupération d'énergie élevés

possèdent un niveau proportionnellement plus élevé de recyclage. Lorsque le recyclage du plastique n'est pas viable, on a recourt à une valorisation énergétique. En effet, les matières plastiques, qui sont faites à partir du pétrole, ont un pouvoir calorifique équivalent à celui-ci (PlasticsEurope, 2013). Il a été estimé que la valeur énergétique des déchets d'emballage en plastique au Canada (45 MJ/kg) est plus proche de celle de l'huile (48 MJ/kg) que de celle du charbon (26 MJ/kg) (Association canadienne de l'industrie des plastiques, 2015). Par conséquent, les déchets de matières plastiques sont capables de restituer la plus grande part de l'énergie nécessaire à leur fabrication (Haddar, 2009).

La valorisation énergétique consiste à utiliser les calories contenues dans les déchets de matières plastiques (e.g. liaisons chimiques des polymères) en les brûlant et en récupérant l'énergie ainsi produite (Cabrena *et al.*, 2006). Toutefois, il n'y a pas à l'heure actuelle d'installations de récupération énergétique au Québec (Recyc-Québec, 2011). Par contre, malgré les désavantages, cette solution peut s'avérer utile pour récupérer l'énergie contenue dans les plastiques de moindre qualité, mélangés, non identifiables ou contaminés (Bureau, 2009).

Récupération chimique

Le recyclage chimique peut être réalisé, par voie chimique (dépolymérisation), et/ou par voie thermique en présence d'air contrôlée comme la thermolyse, qui est un procédé de craquage non catalytique (Al-Salem *et al.*, 2009) par pyrolyse, qui est un procédé de combustion sous atmosphère inerte (Blazěk, 2005). Toutefois, pour recycler des polymères en leurs monomères, les procédés de décomposition et/ou de transformation thermochimique tels que la pyrolyse (Blazěk, 2005) ou la gazéification sont les mieux appropriés (Turlan, 2013).

Il n'y a pas à l'heure actuelle, au Québec, d'installations de récupération chimique (Recyc-Québec, 2010). Toutefois, un projet pilote de pyrolyse est en cours avec

comme partenaire la ville de Québec, qui cherche entre autres à améliorer sa gestion de ses matières résiduelles (Gaudreau, 2015). Toutefois, la libération du HCl et ses propriétés corrosives sont mis en cause dans la fermeture de plusieurs usines de pyrolyse (Brebou *et al.*, 1999).

1.3.1 Incinération

Une autre alternative à l'enfouissement des matières résiduelles de plastiques est l'incinération. Cette technique permet de brûler des déchets récalcitrants à la biodégradation et fournir un apport énergétique; le combustible dérivé des déchets peut être utilisé pour la production de chaleur et d'électricité (Prévot, 2000).

L'incinération des déchets de plastique entraîne des enjeux environnementaux. Lors du processus, les plastiques, non seulement libèrent du dioxyde de carbone (CO₂) et des dioxines responsables de la pollution et du réchauffement climatique, mais accentue les problèmes de traitement et de l'enfouissement des déchets (Huang, 1995). Cette méthode est peu employée sur le territoire québécois; en 2006, moins de 4% des 6 717 000 tonnes métriques de matières éliminées sont incinérées (Recyc-Québec, 2007). Depuis 2012, la Ville de Québec permet à ses citoyens, entreprises, commerces et institutions de recycler leurs sacs de plastique, réduisant ainsi la quantité de déchets de matières plastiques acheminée à l'incinérateur (Parent, 2014).

1.3.2 Enfouissement

Selon Séguin (1994) et Bureau (2009), au Québec, comme dans de nombreux pays, la dépendance sur l'enfouissement est remise en question. La quantité de déchets à éliminer croît plus rapidement que le rythme de croissance de la population (Recyc-Québec, 2007).

En général, selon Bureau (2009), l'enfouissement des déchets est un mode de gestion qui peut constituer un danger pour l'environnement et la santé humaine. Les populations résidant à proximité de sites d'enfouissement seraient exposées à des sources potentielles de contamination (Bureau, 2009). Ainsi le Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR) impose un suivi des opérations, ainsi que la sécurisation des lieux d'élimination (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Parcs, 2015). Depuis le 19 janvier 2009, le REIMR prescrit que seules les opérations d'enfouissement et de suivi (ex. : le compactage des déchets, le recouvrement journalier, le suivi des eaux de lixiviation, etc.) dans les lieux d'enfouissement technique (LET) sont légales sur le territoire de la municipalité. Le REIMR impose aussi que ces lieux soient munis de dispositifs de protection de l'environnement, notamment de systèmes d'étanchéité des aires d'enfouissement et des réseaux de captage des lixiviats et des biogaz générés.

Un autre outil réglementaire dont s'est doté le Québec est le Règlement sur les redevances exigibles pour l'élimination de matières résiduelles. Le but premier de ce règlement est d'insuffler des sommes d'argent dans les activités de mise en œuvre des plans de gestion des matières résiduelles chez les municipalités, en percevant une redevance sur chaque tonne de matières enfouies ou incinérées (Commission des transports et de l'environnement, 2008). La redevance régulière actuellement perçue par la province est 11,86 \$ par tonne, à laquelle une redevance supplémentaire de 10,07 \$ est ajoutée (ministère du Développement durable, de l'Environnement et Parcs, 2016). Cette dernière a pour but de décourager les municipalités et les entreprises privées à recourir à l'élimination des matières résiduelles.

En ce moment, au Québec, trois compagnies privées gèrent les mégadépotoirs où aboutissent 75 % des déchets destinés à l'enfouissement. Par ordre d'importance, il s'agit de : (i) Waste Management Québec, une filiale de la société américaine Waste Management, qui possède de nombreuses installations de recyclage et de récupération

ainsi que des lieux d'enfouissement technique au Canada et aux États-Unis, (ii) BFI Canada, devenu Vision Enviro Progressive, qui possède le plus gros site d'enfouissement du Québec soit celui de Lachenaie, et (iii) EBI Environnement inc, une compagnie québécoise dont la mission principale est la gestion des matières résiduelles (Radio-Canada, 2012) À titre indicatif, une quatrième compagnie québécoise de gestion des déchets recevait un volume considérable de déchets dans son mégadépotoir de Lachute, il s'agit de RCI Environnement (Gelinas, 2014), mais elle a été cédée à WM Québec au courant de l'année 2013 (Renaud, 2013).

En Europe, environ la moitié des matières plastiques se retrouve dans les sites d'enfouissement (PlasticsEurope, 2009). Dans de nombreux pays, les espaces nécessaires pour enfouir ces dernières sont rares, ce qui occasionne des émissions causées par le transport sur de longue distance (Bureau, 2009). Aussi, l'agrandissement des zones d'enfouissement peut nécessiter l'acquisition de terres de grande valeur. De plus, les émissions provenant des décharges peuvent contaminer l'eau souterraine et celle en surface (Lithner, 2011).

Au cours des dix dernières années, plusieurs matières plastiques biodégradables ont été introduites sur le marché. Cependant, aucune d'entre-elles n'est efficacement biodégradable dans les sites d'enfouissement (Olaosebikan *et al.*, 2014). En effet, en milieu naturel ces matières plastiques sont biodégradables par voies aérobies, mais dans les sédiments et les sites d'enfouissement, ils sont en milieu anaérobies; c'est pour cette raison, qu'aucun de ces produits n'a réussi à s'imposer (Day et Neale, 2002). Il y a donc un besoin urgent de rechercher des microorganismes efficaces pour aider à solutionner ce problème à l'échelle mondiale (Olaosebikan *et al.*, 2014).

En général, les textiles produisent peu de lixivats (le liquide toxique qui s'échappe des lieux d'enfouissement) et de biogaz mais leur enfouissement réduit la capacité des lieux d'enfouissement : les textiles qui s'y retrouvent prennent en quelque sorte la place d'autres matières ne pouvant être réutilisées ou recyclées (Recyc-Québec,

2011). Notons que les plastiques, ayant une faible masse volumétrique, ne sont pas particulièrement intéressants pour les lieux d'enfouissement technique, car les coûts sont en fonction du tonnage et non en fonction du volume (Bureau, 2009). L'élimination par enfouissement devrait être une solution de tout dernier recours (Recyc-Québec, 2006b; Recyc-Québec, 2010).

1.3.3 Détritus

Les plastiques sont durables, hygiéniques, légers, malléables et économiques. Toutefois ils sont inertes et résistent à la biodégradation et ils se retrouvent ainsi souvent abandonnés dans la nature (Mohee et Unmar, 2007). En effet, une très grande partie des déchets plastiques finit comme détritrus dans l'environnement terrestre et marin. Ce dernier est particulièrement exposé et a été le plus étudié. Ainsi des quantités importantes et croissantes de produits en plastique, débris, fragments et même des microparticules se retrouvent dans l'océan, à la surface, dans l'océan profond et le lit de l'océan, sur les côtes, dans les sédiments, dans les rivières et dans les organismes marins (Barnes *et al.*, 2009; Gregory, 2009; Castañeda *et al.*, 2014).

Ces débris dispersés dans la nature et leur longévité affectent les écosystèmes terrestres et marins. Selon un rapport de Greenpeace (2006), la contamination du milieu marin par les matières plastiques est répandue dans tous les océans du monde. Selon la même source, au moins 267 espèces différentes ont ingéré des débris marins ou se sont enchevêtrées dans ceux-ci, dont les oiseaux de mer, les tortues, les phoques, les otaries, les baleines et les poissons. Fragmentés en petites pièces, les plastiques peuvent être confondus avec de la nourriture et entrer ainsi dans la chaîne alimentaire. De plus, ces particules de plastique avalées par de petites créatures marines peuvent contribuer à la concentration de polluants organiques persistants (POP) présents dans les mers (Greenpeace, 2006).

Les problèmes les plus généralement identifiés sont l'enchevêtrement, l'ingestion, la suffocation et un affaiblissement général et sont souvent associées à la famine, une réduction de la performance reproductive, à l'échouage et à une réduction de la qualité de vie (Gregory, 2009). Selon la même source, les problèmes les moins reconnus sont les dangers pour la navigation, la pêche et les autres activités maritimes.

L'origine de cette contamination ne provient pas uniquement de décharge en mer, mais peut aussi provenir de sources terrestres, comme les détritiques des zones côtières, les plastiques de sites d'enfouissement soufflés par le vent et les effluents d'eaux usées, de déversements pendant le transport et les accidents (Barnes *et al.*, 2009). Ces débris peuvent être transportés par les courants, par exemple les grands mouvements océaniques (Yamashita, 2007). Ils sont souvent fragmentés en petits morceaux de diamètres inférieurs à 5 mm, appelé microplastiques (Barnes *et al.*, 2009).

Une étude récente de l'université McGill révèle la présence de microplastiques dans les sédiments du fleuve Saint-Laurent, et ce, dans tous les sites d'échantillonnage d'eau douce sur un parcours de 320 km (Castañeda *et al.*, 2014). Selon la même source, l'abondance de microbilles (0,40 à 2,16 mm de diamètre) détectées sur certains sites est similaire aux concentrations observées dans les sédiments marins les plus contaminés de la planète.

Une autre étude révèle une accumulation alarmante de débris de plastique sur les plages de Kauai (Cooper et Corcoran, 2010). Les auteurs analysent les effets des processus mécaniques et chimiques de ces débris sur la dégradation des polymères en milieu subtropical. Les résultats suggèrent que le polyéthylène se dégrade plus rapidement que le polypropylène. Les auteurs sont d'avis qu'une étude plus poussée de la dégradation des matières plastiques dans le milieu naturel pourrait modifier la production et l'utilisation de ces dernières (Cooper et Corcoran, 2010).

1.4 Dégradation des plastiques

1.4.1 Effet sur l'environnement

Lorsqu'il est acheminé vers un lieu d'enfouissement sanitaire, le plastique traditionnel reste stable et inerte, c'est-à-dire qu'il ne se dégrade pas. Selon Recyc-Québec (2010), le plastique est donc peu susceptible de porter atteinte aux sols, de produire des gaz à effet de serre ou de générer du lixiviat pouvant nuire à la nappe phréatique. Son impact réside essentiellement dans la réduction de la durée de vie de ces lieux d'enfouissement. Un plastique dégradable acheminé vers un lieu d'enfouissement est pour sa part susceptible de se dégrader dans des conditions anaérobies (en absence d'oxygène) et, par conséquent, de générer des gaz à effet de serre et du lixiviat (Recyc-Québec, 2010).

La dégradation thermique des matières plastiques est un processus qui entraîne habituellement la production d'éléments chimiques ou de mélanges complexes de substances chimiques qui peuvent affecter la santé humaine en milieu professionnel, ou altérer la qualité de l'environnement (Lokensgard et Richardson, 2004). Durant la dégradation thermique, des matières plastiques contenant de l'azote (p. ex. polyacrylonitrile, nylons et polyuréthanes) libèrent du cyanure d'hydrogène (HCN); des matériaux contenant du chlore (p. ex. polychlorure de vinyle) dégagent du chlorure d'hydrogène; et les polymères fluorés (polyfluorure de vinylidène et polytétrafluoroéthylène) libèrent du fluorure d'hydrogène (HF) par un mécanisme de décapage en chaîne (Ravve, 2000; Lokensgard et Richardson, 2004). Le nylon, comme les autres plastiques contenant de l'azote, libèrent de l'HCN lors de la dégradation thermique (Ravve, 2000; Lokensgard et Richardson, 2004).

Des produits chimiques utilisés dans les plastiques ont été détectés chez les humains, principalement la présence de phtalates et de bisphénols A (Thomsen *et al.*, 2010).

Les effets des produits de dégradation thermique des matières plastiques ont été observés chez l'être humain pour le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle, le polytétrafluoroéthylène, le polyuréthane, les résines époxydiques, le polyméthacrylate de méthyle, les phénoplastes et aminoplastes (Lafon et Garnier, 2008). Des produits chimiques provenant de retardateurs de flammes bromés (RFB) ont aussi été repérés chez les humains (Lithner, 2011). Ces derniers sont utilisés couramment dans les plastiques et les textiles. Dans l'Union européenne, l'utilisation de certains RFB est interdite ou limitée; mais des produits traités avec ceux-ci, qu'ils soient en cours d'utilisation ou qu'il s'agisse de déchets, relâchent des polluants dans l'environnement et contaminent l'air, le sol et l'eau (Autorité européenne de sécurité des aliments, 2011). Selon la même source, ces contaminants peuvent ensuite entrer dans la chaîne alimentaire, principalement dans les denrées issues d'animaux.

Plusieurs travailleurs ont signalé des troubles de santé suite à l'utilisation de matières plastiques en raison de la migration des monomères n'ayant pas réagis, copolymères, phtalate plastifiant, stabilisateur organostanniques, colorants, matériaux absorbant les UV, antioxydants, sous l'influence de facteurs physico-chimiques tels que la lumière du soleil, la température, le solvant et le pH (Srivastava *et al.*, 1984; Donaruma, 1988). Tous les types de plastique émettent du monoxyde de carbone et dioxyde de carbone lors de la combustion (Fardell, 1997).

1.4.2 Définition de la dégradation des plastiques

La dégradation des plastiques est complexe. C'est un procédé impliquant des changements physiques et/ou chimiques du polymère (Pospisil et Nespurek, 1997). Ces transformations sont causées par un ou plusieurs facteurs environnementaux, plus ou moins agressifs, comme la lumière (photodégradation initiée par une absorption d'énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible), la présence d'oxygène

atmosphérique et surtout l'ozone (photodégradation oxydante), l'absence d'oxygène (photolyse), la chaleur, l'eau (hydrolyse), les conditions chimiques (pH, nature de l'acide présent dans le milieu, etc.) et les activités biologiques qui prévalent dans le milieu (Mercier et Maréchal, 1996; Webb *et al.*, 2013; Fontanille et Gnanou, 2014). Certains auteurs font mention de quatre mécanismes ou phénomènes de dégradation des polymères dans l'environnement (Webb *et al.*, 2013) : photodégradation, dégradation thermo-oxydative (scission des chaînes principales), dégradation hydrolytique et biodégradation par les microorganismes. Le procédé de dégradation induit des changements dans les propriétés du polymère, tels que, résistance mécanique, intégrité, structure ou masse molaire, en raison de modifications physico-chimiques dans l'assemblage des macromolécules qui forment le matériau plastique et/ou suite à la scission des liens dans la chaîne polymère ou macromoléculaire (scission primaire) provoqué par un procédé chimique ou par les actions de microorganismes ou d'enzymes ou les deux conjuguées (Lefaux, 2005).

Le phénomène de dégradation entraîne une transformation chimique du polymère et la formation de nouveaux groupes fonctionnels (Pospisil et Nespurek, 1997). Les produits obtenus varient selon le type de polymère, les mécanismes ou phénomènes de dégradation mis en jeu, la présence d'impuretés de polymérisation et de facteurs environnementaux incluant entre autres la température et l'oxygène (Ravve, 2000, La Mantia, 2002).

Les polymères peu ou pas dégradables peuvent être décomposés sous l'action de la chaleur, l'oxydation, la lumière, le rayonnement ionique, l'hydrolyse et les mécaniques de cisaillement, et par des polluants comme le monoxyde de carbone, de dioxyde de soufre, oxydes d'azote et l'ozone (Ravve, 2000).

1.4.3 Processus de dégradation

Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement quelques processus de dégradation abiotique (thermique, etc.) et biotique (biodégradation). Parmi les ouvrages généraux, articles de synthèse et thèses traitant de la dégradation/biodégradation des polymères plastiques, nous pouvons citer (Banford et Tipper, 1975; Allen et Edge, 1992; Scott, 2002; Mercier et Maréchal, 1996; Lefaux, 2005; Gardette *et al.*, 2008; Mohee *et al.*, 2008; Vroman et Tighzert, 2009; Hamid, 2010; Culleri, 2013; Hihara *et al.*, 2013; Yousif et Haddad, 2013; Gewert *et al.*, 2015).

Dans l'écosystème terrestre, les déchets de matériaux polymères sont exposés à des processus de dégradation biotiques et abiotiques. Pour certains matériaux polymères, des facteurs abiotiques sont préconisés pour initier le processus de biodégradation (Lefaux, 2005). Il existe plusieurs mécanismes de dégradation (chimiques, mécaniques et biologiques) selon le type de polymère (Lithner, 2011). Ainsi la résistance à la dégradation du nylon serait causée par la forte cohésion intermoléculaire des liaisons d'hydrogènes entre les chaînes moléculaires (Tomita *et al.*, 2003a, 2003b, Chonde *et al.*, 2012a, 2012b). Dans une certaine mesure, le nylon peut se dégrader en ses monomères initiaux par scission de la chaîne de polymères (La Mantia, 2002). La dégradation des fibres de nylon peut être le résultat d'un ou de plusieurs facteurs environnementaux comme la lumière, la chaleur, les conditions chimiques et les activités biologiques (Pospisil et Nespurek, 1997). Elle est normalement due aux activités de photodégradation, de dégradation thermique ou biologique (Olaosebikan *et al.*, 2014).

Photodégradation

La photodégradation signifie la destruction du polymère sous l'effet de la lumière. En présence d'une source d'oxydation (oxygène atmosphérique), la photodégradation

oxydante brise les chaînes macromoléculaires, produit de radicaux libres et entraîne la diminution de la masse moléculaire et la perte des propriétés mécaniques du matériau plastique (Yousif et Hadad, 2013). Ainsi, la photodégradation oxydante génère des molécules de petites tailles.

De manière générale, la photodégradation des polymères, qui est souvent conjuguée avec l'oxydation (photodégradation oxydante), varie considérablement en fonction de leur nature. À titre indicatif, les polymères qui comportent des groupements chromophores absorbant dans le domaine 200-290 nm (Fontanille et Gnanou, 2014) comme les chromophores carbonates aromatiques du polycarbonate de bisphénol-A (Gardette *et al.*, 2008) ou des groupements susceptibles d'absorber les radiations UV. C'est le cas du cis 1-4 poly(isoprène) (Kurz *et al.*, 2002).

La sensibilité des polymères à la photodégradation est liée à la capacité d'absorber la partie nocive du rayonnement solaire-troposphère. Cela inclut le rayonnement terrestre UV-B (~ 295-315 nm) et le rayonnement UV-A (~ 315-400 nm) responsable de la photo-dégradation directe (photolyse, photo-oxydation initiée). La partie visible de la lumière solaire (400 – 760 nm) accélère la dégradation des polymères par la chaleur. Le rayonnement infrarouge (760 – 2500 nm) accélère l'oxydation thermique (Fried, 2014). La plupart des plastiques ont tendance à absorber les radiations de haute énergie dans la partie ultraviolette du spectre, ce qui permet d'activer leurs électrons à plus forte réactivité et provoque ainsi l'oxydation, la scission et les autres dégradations (Fried, 2014).

Olaosebikan *et al.* (2014) ont exposé des sacs en nylon au soleil et ont observé plusieurs transformations causées par les rayons ultraviolets. Ceux-ci ont débuté à partir de la troisième semaine dans laquelle les matériaux ont commencé à sécher, à la cinquième semaine, les matériaux avaient changé de couleurs et à la septième semaine les sacs de nylon s'étaient amincis. L'irradiation (photodégradation) de

certaines matériaux polymères peut engendrer la scission des chaînes polymères (Lefaux, 2005).

Dégradation chimique

La dégradation chimique concerne principalement la scission des chaînes polymères, dans laquelle les liaisons chimiques des molécules du polymère sont rompues. Pour certains de ceux-ci, les polymères sont décomposés donnant lieu au processus de dépolymérisation (Braun, 2005).

Les polymères pouvant être dépolymérisés par scission de la chaîne macromoléculaire incluent le polyméthacrylate, le polytétrafluoroéthylène et le polyoxyméthylène (polyacétal), lesquels peuvent être complètement dépolymérisés en leurs monomères d'origine. Les polystyrènes, polyesters (PET et polycarbonate), nylons et polyuréthanes peuvent aussi, dans une certaine mesure, être dépolymérisés (Allen, 1992; Ravve, 2000; La Mantia, 2002).

Dégradation thermique

De manière générale, la dégradation thermique (thermodégradation, thermolyse, pyrolyse, décomposition thermique ou dissociation thermique) est une décomposition chimique causée par la chaleur ou une température élevée. Cette décomposition entraîne une perte des propriétés physiques, chimiques et électriques du matériau solide (Beyler et Hirschler, 2001).

La thermodégradation comprend l'oxydation thermique. Celle-ci emploie deux procédés pour démarrer la biodégradation : la photodégradation (radiation ultraviolette) et l'oxydation (Fried, 2014). La première utilise la lumière UV pour dégrader la matière plastique et la seconde se sert de la chaleur pour la décomposer.

Les deux procédés réduisent le poids moléculaire de la matière plastique permettant à celle-ci d'être biodégradée (Fried, 2014).

La dégradation thermique est due à une détérioration moléculaire suite à une surchauffe. À des températures élevées, les composants de l'ossature de la longue chaîne de polymère commencent à se séparer (scission moléculaire) et réagissent entre eux pour changer les propriétés du polymère. Les réactions chimiques impliquées modifient les propriétés physiques et optiques par rapport aux propriétés initiales. Cette dégradation transforme la masse moléculaire et la distribution de poids moléculaire du polymère. Sa ductilité est réduite, il se fragilise et devient farineux, la couleur change, il craque plus facilement et on observe une réduction générale des autres propriétés physiques (Olayan *et al.*, 1996). Par ailleurs, tous les types de plastique émettent du monoxyde et du dioxyde de carbone lors de la combustion (Fardell, 1997).

Attrition

L'attrition se fait par décochage, dans lequel certaines composantes sont libérées du polymère. Ce sont habituellement des fractions de molécules volatiles (Wilkes, 2005).

Biodégradation

Le terme « biodégradation » ou « dégradation biotique » désigne de manière générale la décomposition partielle ou totale de substances biodégradables due à l'action d'organismes vivants, aérobies ou anaérobies (Parent, 1990) ou d'autres agents biologiques (Lefaux, 2005). Les définitions générales d'un polymère (ou plastique) biodégradable proposées par des organismes de normalisation internationales sont présentées dans l'ouvrage de Calmon-Déciaud *et al.* (1998). Dans sa thèse, Lefaux

(2005) se base sur les définitions proposées par Müller *et al.*, 1994 et DIN 54900, 1998) pour définir le procédé de biodégradation des plastiques comme suit : « procédé induit par une activité biologique qui conduit à un changement de la structure chimique du matériau en produits métaboliques naturels ». Selon Alexander (2014), la biodégradation peut se définir comme étant la décomposition biologique catalysée, plus ou moins rapide, de la complexité des produits chimiques. Celle-ci réfère à la dissolution chimique des matériaux par les microorganismes ou d'autres agents biologiques (Olayan *et al.*, 1996).

Une matière plastique (polymère) peut être qualifiée de biodégradable « ...si tous ses constituants organiques sont sujets à une dégradation biologique complète. Les conditions environnementales et les taux de dégradation sont évalués par des méthodes normalisées » (Lefaux, 2005). En Europe, la norme EN 13432 de 2007, qui est une norme européenne relative aux emballages et déchets d'emballage valorisables par biodégradation et compostage fixe la biodégradabilité des matériaux organiques à un seuil d'au moins 90 % de dégradation en six mois maximum dans des conditions de compostage favorables à la croissance et au développement d'une flore active (Dussud et Ghiglione, 2014). Les analyses de biodégradation utilisées sont les tests ISO 14855 ou ISO 14852, pour évaluer le CO₂ dégagé, et ISO 14851, pour évaluer le O₂ absorbé (Copinet, 2008). Aux États-Unis, la norme ASTM 5988-03 établit le seuil de dégradation du plastique entre 60 % et 90 % avec un échéancier de deux à six mois (Mohee *et al.*, 2008).

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables tels les matériaux à base de polymères naturels (e.g. les protéines, l'amidon, l'acétate de cellulose, les polyesters, etc.) (Copinet, 2008). Les polymères synthétiques ayant des squelettes hydrolysables, tels les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes et polyurées, les poly(amide-enamine)s et les polyanhydrides, sont susceptibles à la biodégradation mais sous certaines conditions environnementales particulières (Vroman et Tighzert,

2009). Des études ont montré que les polyhydroxyalkanoates (PHA), le polycaprolactone (PCL), le poly(butylène succinate) (PBS), le poly(hydroxybutyrate) (PHB) et le poly(lactide) (PLA) sont des plastiques biodégradables ou possédant un certain degré de biodégradabilité (Tokiwa *et al.*, 1976; Tokiwa et Suzuki, 1977; Towika, 2002; Towika *et al.*, 2009).

La dégradation microbienne des substances organiques dans le sol met en jeu une série d'enzymes intra et extracellulaires sécrétées par les microorganismes indigènes ou ajoutés au sol qui provoquent la dégradation (Gobat *et al.*, 2003). L'activité microbienne, et par conséquent les processus enzymatiques de dégradation microbienne des matières organiques ou des plastiques, est influencée par les propriétés édaphiques ou conditions environnementales (facteurs abiotiques) des sols, à savoir : la température, l'humidité, l'aération, le pH, la salinité, et la présence d'éléments nutritifs (Donahue *et al.*, 1983; Lefaux, 2005). Si les conditions de sol ou du milieu utilisé pour biodégrader les plastiques sont favorables à l'activité microbienne, les plastiques peuvent être facilement biodégradés par des réactions d'hydrolyses ou d'oxydations (Lefaux, 2005). La biodégradation enzymatique des plastiques réduit la longueur des chaînes macromoléculaires (Lefaux, 2005). Il est important de mentionner que les conditions environnementales ci-haut mentionnées doivent être prises en compte lorsque la biodégradation est utilisée comme méthode de dégradation des matériaux plastiques (Lefaux, 2005).

La biodégradation microbienne des polymères synthétiques et/ou naturels dépend donc de la présence de bactéries et/ou de champignons pouvant les décomposer dans l'écosystème (sols, sédiments, eaux douces ou milieu marin) ou dans le milieu artificiel utilisé pour biodégrader ces polymères (Webb *et al.*, 2000; Bode *et al.*, 2001; Eriksson *et al.*, 2003; Kim et Rhee, 2003; Lefaux, 2005; Dussud et Ghiglione, 2014). En présence de composés qui fournissent de l'énergie et des éléments nutritifs facilement utilisables, les micro-organismes dégradant les polymères se multiplie

plusieurs fois et sécrètent des enzymes attaquant les polymères. Les polymères peuvent être utilisés comme sources d'énergie et de carbone. À mesure que les polymères sont décomposés, il se dégage de l'anhydride carbonique (CO_2).

Certains types de plastiques sont peu ou non biodégradables (Mohee *et al.*, 2008), alors que d'autres le sont complètement (Mohee et Unmar, 2007). Dans une étude portant sur le compostage de deux types de plastique, Mater-Bi Novamont (MB) et Environmental Product Inc. (EPI), Mohee *et al.* (2008) ont découvert qu'une faible proportion (27 %) de MB était biodégradable après 72 jours de compostage, tandis que l'EPI ne l'était pas du tout. Cela s'explique par le fait que ce dernier contient seulement 3 % d'additifs totalement dégradables, tandis que le MB contient plus de 60 % d'amidon et de ses dérivés et 40 % de résine synthétique hydrophile et biodégradable (Mohee *et al.*, 2008). Il est à noter que le compostage a suscité beaucoup d'intérêts comme méthode de gestion des déchets de matières plastiques (Mohee et Unmar, 2007). Dans la nature, certaines matières plastiques sont biodégradables par voie aérobie, mais dans les sédiments et dans les sites d'enfouissement ils se retrouvent dans des milieux anaérobies (Day et Neale, 2002). Toutefois selon les mêmes auteurs, des microsites aérobies et anaérobies coexistent dans le compost et le sol. Le dioxyde de carbone et l'eau sont produits au cours de la biodégradation aérobie et le dioxyde de carbone, l'eau et le méthane sont produits au cours de la biodégradation anaérobie (Day et Neale, 2002).

La transformation complète des plastiques en dioxyde de carbone, eau et molécules inorganiques par photodégradation et biodégradation est extrêmement lente (Innocenti, 2003), particulièrement dans le milieu marin où le rayonnement solaire et l'oxydation thermique sont absents (Gregory et Andrady, 2003). Cela signifie que la durée de biodégradation complète est très longue et pourrait, dans certaines situations, prendre plusieurs centaines d'années (Lithner, 2011).

La biodégradation de matières plastiques par différentes souches de bactéries sous diverses conditions, les différents microorganismes susceptibles de dégrader les plastiques ainsi que les facteurs affectant le processus de biodégradation ont été examinés par plusieurs auteurs (Warhurst et Fewson, 1994; Lefaux, 2005; Massardier-Nageotte *et al.*, 2006; Singh et Sharma, 2007; Shah *et al.*, 2008; Tokiwa *et al.*, 2009; Nowak *et al.*, 2011; Sivan, 2011; Bhardwaj *et al.*, 2012; Webb *et al.*, 2013; Dussud et Ghiglione, 2014; Restrepo-Flórez *et al.*, 2014; Gewert *et al.*, 2015; Muthukumar et Veerappapillai, 2015).

Le processus de biodégradation peut être divisé en deux catégories selon la nature du processus de décomposition: aérobie et anaérobie. La biodégradation aérobie a lieu en présence d'une grande quantité d'oxygène. Au cours de ce processus, les microorganismes aérobies décomposent la matière organique ou le polymère et produisent entre autres du gaz carbonique (CO₂) et de l'eau : polymère + O₂ → CO₂ + H₂O + biomasse ou biodégradation + résidu. Lors de la biodégradation anaérobie, la décomposition se produit quand l'oxygène est absent ou présent en quantité limitée. Dans ce processus, il y a formation de CO₂ et de méthane : polymère → CO₂ + CH₄ + H₂O + biomasse + résidu (figure 2.2).

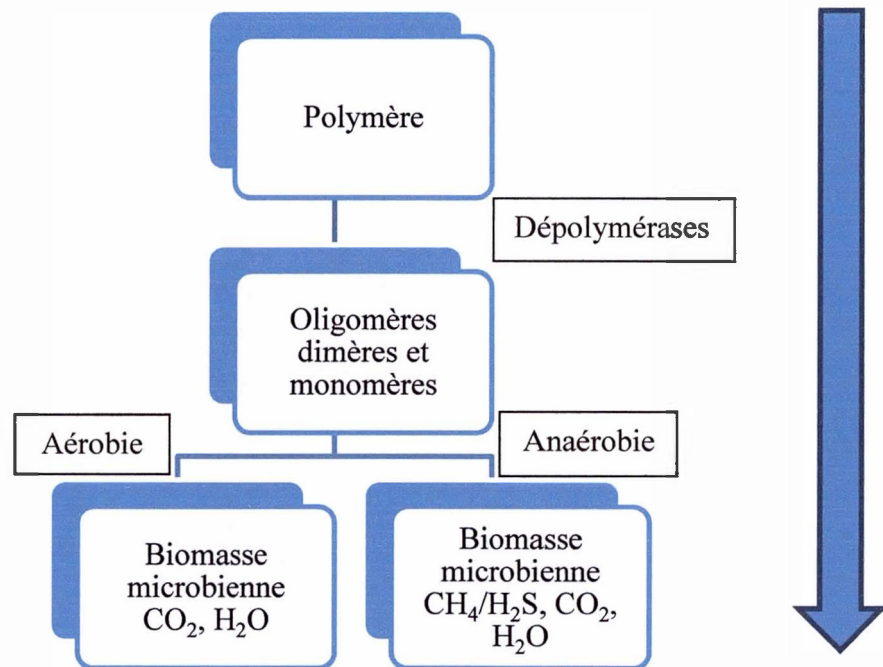


Figure 2.2 Schéma de la dégradation du polymère dans des conditions aérobies et anaérobies (Gu, 2003a)

Les champignons sont également importants pour la dégradation des substances organiques dans le milieu naturel. Ils produisent des enzymes qui décomposent la cellulose et la lignine des espèces végétales, deux composés essentiels pour la structure des plantes (Gupta et Shrivastava, 2014). Ils constituent un vaste groupe d'organismes diversifiés allant des microscopiques aux macromycètes. Ce sont des organismes eucaryotes hétérotrophes caractérisés par une paroi constituée de chitine ou de cellulose (Kendrick, 2000). Ils ont un appareil végétatif très simple, le thalle, qui peut être filamenteux ou levuriforme, et se reproduisent par des spores issues de reproduction sexuée et/ou asexuée (Courtecuisse et Duhem, 2012).

Kirk *et al.* (2004) soulignent que les champignons occupent une place majeure parmi les microorganismes du sol, par leur rôle et leur abondance. Ils interviennent notamment dans les cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote. D'autre part, ils contrôlent la transformation de la matière organique et la disponibilité des nutriments. Ils représentent 75 % de la biomasse microbienne du sol (Harms *et al.*, 2011). Hawksworth (2001) évalue leur population à environ 1 500 000 espèces, dont 5 % seulement seraient décrites.

Les champignons sont des micro-organismes particuliers en raison de leurs caractéristiques morphologiques, physiologiques et génétiques (Gupta et Shrivastava, 2014). Selon les mêmes auteurs, ils sont capables de coloniser toutes les matrices (sol, air, eau) en milieu naturel et ils jouent un rôle clé dans le maintien de l'équilibre des écosystèmes. Ils se sont adaptés à leur environnement et ils ont mis au point des propriétés uniques de biorestauration. Pratiquement, ils peuvent dégrader tous les composés organiques naturels, grâce à la production d'enzymes, telles que les amylases, lipases et protéases. Ceux-ci leur permettent d'utiliser des substrats comme les féculents, les matières grasses et les protéines. Certaines espèces peuvent utiliser la pectine, la kératine, la chitine, la lignine, la cellulose et l'hémicellulose comme sources de carbone (Gupta et Shrivastava, 2014).

1.5 Conclusion

La gestion conventionnelle des matières résiduelles de textile synthétique consiste, soit à les récupérer, les incinérer ou les enfouir. Le recyclage ou la récupération des vêtements usagés contenant des matières plastiques pour la revente est une alternative à leur envoi aux sites d'enfouissement, mais l'offre est abondante et les MRT qui ne trouvent pas preneurs sont envoyés à l'enfouissement. L'incinération est une autre alternative, mais l'incinération des plastiques libère du dioxyde de carbone (CO₂) et des dioxines responsables de la pollution et du réchauffement climatique. La

récupération énergétique ou la récupération des produits chimiques n'est pas viable au Québec. La biodégradation est respectueuse de l'environnement et représente une alternative prometteuse pour gérer la problématique des matières résiduelles de textile synthétique.

REMERCIEMENTS

Nous aimerions remercier les organismes suivants pour leur appui financier : Certex, Logistik Unicorp et Mitacs.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA BIODÉGRADATION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE TEXTILE SYNTHÉTIQUE PAR DES CHAMPIGNONS DE POURRITURE BLANCHE

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur la biodégradation des matières résiduelles de textile synthétique en polyester et en nylon. La rupture de leurs liaisons carbone-oxygène peut se faire par des champignons de la pourriture blanche car ceux-ci secrètent les enzymes nécessaires à la formation des radicaux pour briser ces liaisons. Plusieurs espèces de ces champignons sont analysées pour dépister celles produisant les enzymes les plus aptes à décomposer ces polymères.

Mots-clés : Environnement, Biodégradation, Xénobiotiques, Déchets plastiques, Matières résiduelles de textile, Champignons de la pourriture blanche, Saprotrophes fongiques

ABSTRACT

This study focuses on the biodegradation of residual synthetic textiles composed of polyester and nylon. The cleavage of their carbon-oxygen bonds can be accomplished using white rot fungi, because these fungi secrete the enzymes necessary for the formation of radicals to break these bonds. In this paper, several species of fungi are analyzed to identify and compare those that can break down these polymers.

Keywords: Environment, Biodegradation, Xenobiotics, Plastic waste, Textile waste, White Rot Fungi, Saprotrophic fungi

2.1 Introduction

Environ 161 000 tonnes de matières résiduelles de textile sont éliminées annuellement au Québec et une partie non négligeable, plus de 60 % se retrouve dans les sites d'enfouissement, soit la dernière année pour laquelle des données sont disponibles (Recyc-Québec, 2011). Les fibres naturelles, comme la laine et le coton, sont de moins en moins utilisées par les fabricants de vêtements (Recyc-Québec, 2006a). Elles représentent seulement 20 % du marché, tandis que les fibres synthétiques en représentent près de 80 % (Recyc-Québec, 2008).

Les méthodes classiques pour gérer ces déchets consistent à les transporter dans des sites d'enfouissement, à les recycler et à les incinérer (Jayasekara *et al.*, 2005). L'enfouissement est la méthode la plus employée pour l'élimination des déchets solides municipaux (Leja et Lewandowicz, 2010). En général, les textiles produisent peu de lixiviats (le liquide toxique qui s'échappe des lieux d'enfouissement) et de biogaz, mais leur enfouissement réduit la capacité des dépotoirs : les tissus qui s'y retrouvent prennent en quelque sorte la place d'autres matières ne pouvant être réutilisées ou recyclées (Recyc-Québec, 2011). L'hétérogénéité des produits plastiques et les différents types de plastiques font en sorte que le recyclage mécanique est problématique (Hopewell, 2009). En effet, il est difficile d'obtenir une matière homogène pour fabriquer un produit fini de qualité similaire, et lorsque ceci est possible, le recours à une main-d'œuvre additionnelle est nécessaire (Lithner, 2011). Finalement, les plastiques lorsqu'ils sont incinérés libèrent du dioxyde de carbone (CO₂), des dioxines responsables de la pollution et du réchauffement climatique (Huang, 1995), des chlorofluorocarbones (CFC) et des monomères vinyliques issus de certains polymères. Ceci rend non envisageable l'option de l'incinération (Jayasekara *et al.*, 2005).

Depuis un certain temps, les scientifiques cherchent des techniques de gestion des déchets de plastique en adéquation avec l'environnement. La biodégradation des déchets organiques par des champignons ligninolytiques ou de pourritures blanches (CPB) est une technique intéressante pour la gestion des déchets à base de matière organique (Shah *et al.*, 2008) car elle présente de nombreux avantages notamment : une valorisation de la matière organique et une diminution de la quantité de déchets organiques à traiter par d'autres filières. Une substance organique biodégradable est une substance qui peut, sous l'action de l'activité enzymatique de micro-organismes vivants, soit se décomposer chimiquement en éléments basiques soit se transformer en molécules biodégradables non nocifs pour l'environnement (Diez, 2010).

La biodégradabilité des déchets de textile dépend de plusieurs facteurs dont la nature des fibres et la présence de microorganismes décomposeurs. Dans l'industrie manufacturière, on distingue trois types de fibres : 1) fibre naturelle provenant directement d'éléments naturels d'origine végétale (lin, coton, etc.) ou d'animale (soie ou laine de mouton, de chameau, etc.), 2) une fibre artificielle obtenue à partir de polymères naturels tels que la viscose ou l'acétate et 3) la fibre synthétique qui est obtenue à partir de polymères dérivés des produits pétroliers (acrylique, polyester, polyamide comme le nylon, etc.) (NPTEL, 2014). Les fibres qui composent les vêtements peuvent ainsi être de nature cellulosique (coton, lin), protéinique (soie, laine) ou synthétique (polyester, polyéthylène, polypropylène, acrylique, polyuréthanes, polyamides aromatiques, polytétrafluoroéthylène, etc.) (Roland, 2011).

Le textile constitué de matière organique ou de polymères structuraux tels que la lignine (un polymère complexe aromatique), la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose) et les hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) peut servir de source de carbone à toute une variété d'organismes vivants dont les champignons. Il est connu que les champignons sont les principaux acteurs

de la dégradation de la matière organique dans les environnements terrestres. Or, de par sa nature chimique, la lignine est une matière résistante à divers agents chimiques. Étant donné la grande taille des molécules de lignine et leur insolubilité dans l'eau, leur décomposition ou déformation dans les environnements terrestres naturels ne peut avoir lieu qu'en présence d'enzymes extracellulaires (Calvet, 2003). Dans les sols, la dégradation de la lignine est surtout due à la présence de champignons capables de produire des polymères tels les pourritures blanches (Calvet, 2003).

Les champignons de la pourriture blanche (CPB) sont les seuls organismes capables de dégrader à la fois la lignine et la cellulose et les hémicelluloses (Lekounougou, 2008), grâce à la production et à l'implication d'enzymes oxydatives extracellulaires, notamment des peroxydases et des oxydases, dans la dépolymérisation de la lignine (Cullen et Kersten, 2004).

Les polymères synthétiques sont une préoccupation environnementale croissante, car ils sont généralement non dégradables. Plusieurs chercheurs ont orienté leurs travaux sur les traitements biologiques des résidus de plastiques (Deguchi *et al.*, 1997). Ces traitements biologiques utilisent les capacités métaboliques de certains organismes vivants comme les plantes, les bactéries et les champignons (Cornu, 2012). Les espèces fongiques utilisées en matière de biodégradation environnementale possède un potentiel métabolique extraordinaire (Cornu, 2012).

Du fait de l'importance et de la virulence des CPB dans la dégradation de la lignine, nous limiterons la suite de notre étude bibliographique aux saprotrophes ligninolytiques. Ces champignons, qui appartiennent au sous-groupe des *Basidiomycota* (basidiomycètes), comprennent les espèces *Phanerochaete chrysosporium* et *Trametes versicolor*. Le basidiomycète *P. chrysosporium* est connu pour son efficacité à dégrader divers composés xénobiotiques (benzène, toluène, xylènes, composés chlorés, etc.) (Prescott *et al.* 2002). En outre, les sections qui

suivent identifient les CPB les plus aptes à sécréter les enzymes responsables de la rupture des liaisons carbone-oxygène du polyester et du nylon.

2.2 Saprotophes ligninolytiques

La lignine, le deuxième plus abondant polymère organique renouvelable sur la terre, après la cellulose, est présente principalement dans les plantes vasculaires. Elle est un important composant du bois (D'Souza *et al.*, 1999); elle est responsable de la solidité et de la durabilité des arbres (Cornu, 2012). La lignine protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de la dégradation microbienne notamment en leur conférant une résistance à la pourriture (Wertz, 2010). La lignine et les autres matières ligneuses renouvelables sont utilisées dans la fabrication de produits en papier, nourriture pour animaux, produits chimiques et carburants. Vue son importance considérable, plusieurs chercheurs ont étudié la dégradation fongique de la lignine (Kirk et Farrel, 1987).

Les saprotrophes ligninolytiques sont communément appelés « champignons de pourriture blanche (CPB) » en raison de leur capacité à dégrader naturellement la lignine (Hatakka, 1994; Cornu, 2012). Selon Cornu (2012), « la lignine est métabolisée grâce à une voie oxydative portée uniquement par les champignons de la pourriture blanche ».

Ces espèces fongiques peuvent synthétiser les enzymes extracellulaires hydrolytiques et oxydatives et ainsi dégrader tous les composants de la lignine (Eriksson *et al.*, 1990; Eaton et Hale, 1993; Aro *et al.*, 2005). Leurs enzymes jouent un rôle important dans la transformation et la minéralisation d'une multitude de produits, dont les polymères synthétiques (Pointing, 2001). Ils peuvent éliminer certains polluants aromatiques et xénobiotiques du milieu (Borràs *et al.*, 2010). Ils sont fréquemment utilisés pour dégrader les teintures synthétiques de textile, généralement considérées

comme nuisibles pour l'environnement (Šíma *et al.*, 2014) et la santé humaine (Chacko et Subramaniam, 2011).

En plus de la sécrétion d'enzymes extracellulaires, le mycélium fongique sert à piéger les xénobiotiques (tels que nitroglycérine, créosote, insecticides organochloré et organophosphaté) devenant ainsi les substrats des systèmes enzymatiques intracellulaires (Pointing, 2001). Ces enzymes sont le cytochrome P450 et l'époxyde hydrolase (Borràs, 2012).

Les enzymes extracellulaires produites par les CPB comprennent les lignine peroxydases (LiP), les peroxydases de manganèse (MnP) et les laccases (Lac) (Tuor *et al.*, 1995; Elisashvili et Kachlishvili, 2009; Cornu, 2012). La composition de ces enzymes varie en fonction des conditions nutritionnelles; le *T. versicolor* produit des peroxydases en conditions pauvres en azote et les Lac en milieu riche (Ruiz-Aguilar, 2002; Majeau *et al.*, 2010). Dans des conditions de lignification, les CPB sécrètent ces enzymes qui ensemble, avec des H₂O₂ (produits par glyoxal oxydase et superoxyde dismutase) et des enzymes cellulosiques, peuvent agir en synergie pendant la décomposition du bois (Orth *et al.*, 1993; Leonowicz *et al.*, 2001; Martinez, 2002). Ces enzymes contribuent à la formation de radicaux ROS (espèce réactive oxygénée) et de molécules de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) nécessaires pour briser les liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène de la lignine (Reddy et Matthew, 2001).

Le *P. chrysosporium* est l'espèce modèle utilisée en mycoremédiation ; son génome (30 Mpb) est totalement séquencé, de nombreux gènes ligninolytiques sont identifiés, la faible spécificité de ses enzymes et leur potentiel d'oxydoréduction lui permettent de dégrader un large éventail de polluants organiques, incluant les colorants et polymères synthétiques (Cornu, 2012).

Depuis la découverte des LiP et des MnP dans la culture du *P. chrysosporium* (Glenn *et al.*, 1983; Tien et Kirk, 1983), un certain nombre de travaux ont été menés pour produire ces enzymes à des fins industrielles et environnementales, mais cette sécrétion a lieu préférentiellement sous des conditions nutritives limitées, y compris le carbone, le soufre et surtout l'azote (Jeffries *et al.*, 1981). Ces conditions nutritives entraveraient vraisemblablement la production massive des LiP et MnP par le *P. chrysosporium* en raison du transfert d'oxygène limité et de la faible disponibilité des éléments nutritifs au moment de la production d'enzymes. Ainsi, le *P. chrysosporium* pourrait ne pas être la meilleure espèce pour la production à grande échelle des enzymes ligninolytiques (Ikehata, 2004).

Certains chercheurs ont étudié le basidiomycète *G. lucidum* dans l'espoir de découvrir d'autres champignons capables de dégrader la lignine et servir à des applications biotechnologiques (D'Souza, 1999). La plupart des études ont surtout porté sur ses propriétés médicinales (Jong et Birmingham, 1992). Toutefois, deux études (D'Souza *et al.*, 1999; Sasidhara et Thirunalasundari, 2014) ont analysé la production d'enzymes ligninolytiques par *G. lucidum* et ont conclu que le champignon serait un bon candidat pour l'intensification de la production de ce type d'enzymes.

Les enzymes LiP et MnP ont été découvertes et purifiées au milieu des années 1980 à partir d'une culture de *P. chrysosporium* (Tien et Kirk, 1984). Celui-ci a été intensément étudié et sert de modèle pour la dégradation de la lignine par voie fongique (Tien et Kirk, 1984). Peu de temps après, la production de ces enzymes par *T. versicolor* et plusieurs autres CPB a été démontrée (Duran *et al.*, 1987).

Les LiP sont sécrétées de façon extracellulaire par les CPB, surtout en milieux pauvres en azote (Tien et Kirk, 1988), ce qui est notamment le cas du *T. versicolor* et du *P. chrysosporium* (Deguchi *et al.*, 1997; Nomura *et al.*, 2001). Les LiP catalysent l'oxydation des chaînes latérales des alkyles, une sous-catégorie de la lignine, pour

donner des aldéhydes benzoïques. La lignine ainsi dégradée approvisionne les laccases en substrats (Leonowicz *et al.*, 2001). Une étude a démontré que l'action conjointe des Lac et des MnP joue un rôle déterminant dans la dégradation et la décomposition de la lignine par le champignon *Rigidoporus lignosus* (Galliano *et al.*, 1991). Les MnP et les LiP sont des enzymes étroitement apparentées et sont souvent produites simultanément par les CPB (Ikehata, 2004).

Les MnP sont des peroxydases extracellulaires qui peuvent catalyser l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} ; elles sont très réactives et sont stabilisées par des chélateurs fongiques, comme l'acide oxalique (Covino, 2010), ou par d'autres agents de chélation (Wertz, 2010). Les MnP constituent un des composants essentiels du système de dégradation de la lignine par les basidiomycètes (Nomura *et al.*, 2001). Le Mn est connu pour jouer un rôle important dans l'oxydation biologique (Deguchi *et al.*, 1997). Dans la biodégradation de la lignine par CPB, le Mn agit comme régulateur de la production d'enzymes et médiateur dans le cycle catalytique des MnP (Gold, 1993). Les MnP présentent un intérêt en biotechnologique en raison de leur capacité à oxyder des composés aromatiques, y compris la lignine (Sáez-Jiménez *et al.*, 2015).

Les Lac (phénol oxydases, EC 1.10.3.2), classées dans la famille des oxydases bleues à cuivre, sont des oxydoréductases glycosylées (glycoprotéines) dont leur site actif contient quatre ions de cuivre (Goldtapeh *et al.*, 2013); elles sont extracellulaires (95-98 %) ou intracellulaires (3-5 %) (Cornu, 2012). Les Lac les mieux caractérisées proviennent de l'arbre à laque japonais *Rhus vernicifera* (d'où le nom de laccase) et du champignon lignivore *T. versicolor* (Dooley *et al.*, 1979; Wertz, 2010). Les Lac ont été trouvées chez de nombreuses espèces fongiques (Mishra et Champagne, 2009; Rai, 2009) dont *Agaricus biosporus*, *Gaeumannomyces graminis*, *Magnaporthe grisea*, *Ophiostoma novo-ulmi*, *Neurospora crassa* ou *Podospora anserina*, *P. chrysosporium*, *P. flavido-alba*, *Trametes* sp., *Cerena* sp. et *Ganoderma* sp.

(Baldrian, 2006; Mishra et Champagne, 2009). Les ascomycètes du sol appartenant aux genres *Aspergillus*, *Curvularia* et *Penicillium* peuvent également produire des Lac (Rai, 2009).

Les Lac catalysent la réaction de réduction du dioxygène (O_2) en eau (H_2O) en utilisant soit une gamme de composés phénoliques comme source d'hydrogène, soit l' O_2 comme agent oxydant ou accepteur final d'électrons (Mishra et Champagne, 2009; Rai, 2009; Cornu, 2012; Goldtapeh *et al.*, 2013). Les Lac fongiques ont des propriétés oxydantes avec un potentiel d'oxydo-réduction ou redox (E_0) allant de 450 à plus de 740 mV, et ont la capacité d'oxyder divers composés aromatiques et non aromatiques (Wertz, 2010), et facilement les phénols (Rai, 2009). Les Lac suscitent particulièrement l'intérêt des industriels pour leur utilisation en biotechnologie, car leur activité, contrairement à celle des peroxydases, ne nécessite pas la synthèse fongique ou l'apport d'un cofacteur de faible poids moléculaire (e.g. H_2O_2) pour oxyder les composés ou espèces métalliques réduites, car un co-substrat oxygéné souvent présent dans leur environnement (Baldrian, 2006; Rai, 2009). Par exemple, les Lac peuvent catalyser la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} en présence de chélateurs de Mn, comme le pyrophosphate (cas de *Stropharia rugosoannulata*) ou les acides oxalique et malonique (cas de *Stropharia rugosoannulata*) (Rai, 2009). Ces dernières jouent un rôle important en produisant du H_2O_2 nécessaire pour initier les réactions de MnP (Schlosser et Höfer, 2002). Finalement, les Lac peuvent dégrader des polluants organiques récalcitrants comme le pyrène, le benzo(a)pyrène et le chrysène (Goldtapeh *et al.*, 2013).

Elisashvili et Kachlishvili (2009) ont étudié la synthèse de la physiologie des MnP et des Lac, mettant l'accent sur leurs caractéristiques communes et les propriétés propres à chaque espèce fongique. Tout d'abord, le rendement des enzymes est dépendant de l'espèce et de la souche des champignons. Deuxièmement, la source de carbone et les substrats lignocellulosiques jouent un rôle crucial dans la production d'enzymes.

Troisièmement, les composés aromatiques contrôlent la synthèse des enzymes ligninolytiques, bien que leurs effets soient très spécifiques, selon les particularités physiologiques des champignons et, finalement la co-culture de champignons spécifiquement sélectionnés représente une stratégie prometteuse pour améliorer la production d'enzymes.

Dans une étude comparative sur l'efficacité de production enzymatique par quelques CPB, Novotný *et al.* (2004) démontrent que, contrairement aux espèces les plus couramment utilisées pour dégrader les composés aromatiques (*P. ostreatus*, *T. versicolor* et *P. chrysosporium*), la production des enzymes ligninolytiques par *Irpex lacteus* est très faible, bien que le taux de dégradation des colorants synthétiques de textile demeure élevé. Cette souche, qui produit des MnP, dégradent efficacement des HAP présentant 3 à 6 cycles aromatiques dans un milieu nutritif liquide (Cajthaml *et al.*, 2008) et peut dégrader différents substrats lignocellulosiques (par exemple les tiges de maïs ou de la paille de blé) donnant des recouvrements de sucre élevé par rapport aux autres traitements fongiques (Salvachúa *et al.*, 2013a, 2013b).

Le champignon *T. versicolor* est souvent utilisé dans les essais de biorestauration des sols contaminés en raison de sa production de laccases extracellulaires et sa grande tolérance au pentachlorophénol (Gupta et Shrivastava, 2014). C'est probablement le CPB le plus étudié pour la sécrétion de cet enzyme et il se retrouve habituellement dans de nombreuses régions du monde (Ikehata *et al.*, 2004). *T. versicolor* a déjà fait l'objet de commercialisation (Duran et Esposito, 2000).

2.3 Biodégradation du polyester

Le polyester (polyuréthane, PU) est bien connu pour sa sensibilité à la biodégradation fongique (Zheng *et al.*, 2005). Deux espèces fongiques ont été isolées, il s'agit de *Mucor rouxii* NRRL 1835 et *Aspergillus flavus*. La chaîne principale du PU est

hétéroatomique et est particulièrement récalcitrante à une telle décomposition (Gewert *et al.*, 2015). La biodégradation se fait surtout par l'hydrolyse des liaisons d'ester (Müller *et al.*, 2001; Szycher, 2013; Gewert *et al.*, 2015).

L'hydrolyse est une réaction chimique au cours de laquelle il y a rupture de liaison par l'eau. La rupture de la liaison O-R₁ de l'ester conduit à la formation d'un alcool et d'un acide (figure 3.1).

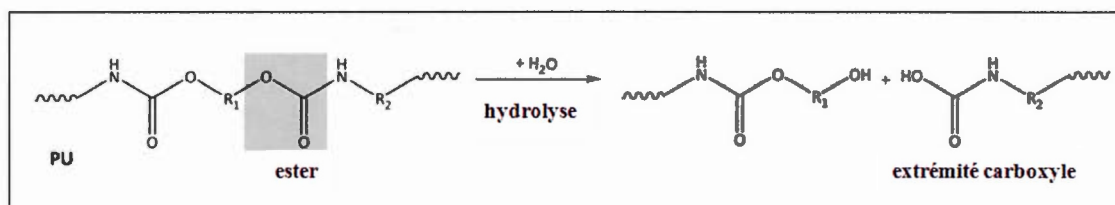


Figure 3.1 Hydrolyse de la liaison d'ester du polyuréthane (PU) (Gewert *et al.*, 2015)

Les microorganismes *Alternaria dianthicola*, *Aureobasidium pullulans*, *Phoma pigmentivora*, *Stachybotrys chartarum*, des espèces d'*Aspergillus*, de *Penicillium*, de *Fusarium* et de *Cladosporium* peuvent dégrader relativement facilement les segments de polyester (Szycher, 2013) par voie enzymatique. La dégradation enzymatique est un mécanisme où les enzymes s'attachent à la chaîne du polymère (Duguay *et al.*, 1995), mais dû à leur taille, il leur est très difficile de se propager à l'intérieur de la matrice ou la structure du polymère; ce processus est limité à une dégradation en surface par certaines enzymes telles que la trypsine et la chymotrypsine (Skarja et Woodhouse, 2001). La dégradation enzymatique mène à la formation de polymères de plus faibles poids moléculaires et peut provoquer de profondes fissures, généralement au hasard, sur la surface du plastique (Lamba, 1998). La diminution du poids moléculaire d'un polymère diminue souvent sa masse (Tokiwa *et al.*, 2009).

2.4 Biodégradation du nylon

La biodégradation du nylon se fait principalement par l'hydrolyse de leurs amides (Müller *et al.*, 2001; Szycher, 2013; Chonde *et al.*, 2012a). Ces derniers ont étudié le *T. versicolor* et le *Fusarium oxysporum* pour démontrer que la rupture des liaisons par un champignon de pourriture blanche conduit à la formation de nouveaux groupes fonctionnels CH₃, CHO et COOH. Deguchi *et al.* (1997) soulignent que les groupes terminaux CHO, NHCHO, CH₃ et CONH₂ ne se formeraient pas à la suite de l'hydrolyse, mais par oxydation. Celle-ci serait à l'origine de la rupture de la liaison chimique C-C dans le CH₂-CH₂ et de C-N dans NHCH₂, toutes les deux adjacentes à l'atome d'azote. Les champignons étudiés par ces chercheurs sont le *P. chrysosporium* (ATCC 34541), le *T. versicolor* (IFO 7043) et le IZU 154.

2.5 Conclusion

La biodégradation par les champignons de la pourriture blanche est une technique prometteuse pour gérer les matières résiduelles de textiles synthétiques. Elle pourrait éviter partiellement ou totalement les envois des déchets de textile dans les sites d'enfouissement. Ces champignons sécrètent les enzymes nécessaires à la formation de radicaux responsables des ruptures des liaisons carbone-oxygène des textiles en polyester et en nylon. Selon la revue de la littérature, les champignons les plus aptes à décomposer ces polymères sont : *P. ostreatus*, *T. versicolor* et *P. chrysosporium*.

REMERCIEMENTS

Nous aimerions remercier les organismes suivants : Certex, Logistik Unicorp et Mitacs, pour leur appui financier.

CHAPITRE III

BIODÉGRADATION ET VALORISATION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES DE TEXTILES EN NYLON ET EN POLYESTER PAR DES CHAMPIGNONS LIGNINOLYTIQUES : ÉTUDE COMPARATIVE DE *GANODERMA LUCIDUM*, *PLEUROTUS OSTREATUS*, *PLEUROTUS PULMONARIUS* ET *PLEUROTUS* *ERYNGII*

RÉSUMÉ

Cette étude évalue la faisabilité de dégrader les matières résiduelles de textiles rendus à la fin de leur vie utile, un des éléments importants des déchets urbains au Québec. Ceux-ci sont confectionnés principalement à partir de fibres synthétiques issues de produits dérivés du pétrole; surtout le nylon et le polyester. Les méthodes classiques pour gérer ces déchets consistent à les transporter dans des sites d'enfouissement, à les recycler ou à les incinérer. Cependant, dans une perspective environnementale et vraisemblablement économique, la biodégradation est la solution la plus acceptable.

Compte tenu de la composition de ces textiles, un microorganisme saprotrophe ayant des propriétés de dégradation non spécifiques pourrait avantageusement les décomposer. Ainsi, quatre champignons de pourriture blanche font l'objet d'expériences en laboratoire pour réduire et valoriser la masse de ces produits.

L'examen des résultats montre l'efficacité des quatre champignons à décomposer ces textiles, mais *Ganoderma lucidum* s'est révélé légèrement plus efficace. Les tissus perdent leurs couleurs et sont absorbés par un réseau tenace de biomasse fongique, transformant ainsi l'intrant hétérogène en extrant homogène. Ce dernier pourrait servir de matière première pour la fabrication de produits à valeur ajoutée comme des biofiltres, des panneaux isolants et des matériaux de rembourrage.

Mots-clés : Biodégradation, champignons de pourriture blanche (CPB), polymères synthétiques, Nylon, Polyester, Polyuréthane, gestion des rebuts de plastiques, *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus pulmonarius*, *Pleurotus eryngii*

ABSTRACT

This study evaluates the feasibility of degrading textiles at the end of their life cycle. These constitute an important element of urban waste in Quebec. They consist primarily of synthetic fibers composed of petroleum products; mostly nylon and polyester. Conventional methods for managing these wastes include landfilling, recycling and incineration, but biodegradation is the most environmentally-friendly and likely an economically viable solution.

Given the structure of the textiles, it was thought that a saprotrophic microorganism having nonspecific degradation properties might advantageously degrade this waste stream. Therefore, four white rot fungi are used in experiments to evaluate their performance in reducing and enhance the mass of these products.

The results demonstrate that *Ganoderma lucidum* has the greatest degradation performance. The textiles lose color and are absorbed by the fungal biomass, resulting in a homogeneous output. This homogeneous output could be used as a raw material in the manufacture of added value products, like insulation panels or mycofilters.

Keywords: Biodegradation, White Rot Fungi (WRF), Synthetic Polymers, Biodegradation, Nylon, Polyester, Polyurethane, Plastic waste management, *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus pulmonarius*, *Pleurotus eryngii*

3.1 Introduction

Selon Recyc-Québec (2011), près de 161 000 tonnes de produits textiles seraient éliminés chaque année au Québec, soit 102 000 provenant de collectes municipales, 56 000 des industries, commerces et institutions et 3 000 de résidus de construction, de rénovation ou de démolition. Ainsi 13 kg de textile par Québécois sont rejetés annuellement ce qui représente 4 % de l'ensemble des résidus générés par personne pour le secteur municipal. Selon la même source, une partie non négligeable, plus de 60 % se retrouve dans les sites d'enfouissement, soit la dernière année pour laquelle des données sont disponibles.

Les textiles sont fabriqués à partir de fibres naturelles et synthétiques. Elles servent notamment à la confection de vêtements, de chaussures, de papier, de matériel de transport, de meubles, de fournitures médicales et d'articles de sport (ministère du Développement économique et régional, 2003).

Les fibres naturelles, comme la laine et le coton, sont de moins en moins utilisées par les fabricants de vêtements (Recyc-Québec, 2006a). Les fibres composées de produits dérivés du pétrole, comme le lycra, le polyester, le polar et le nylon, occupent une part dominante du marché (Recyc-Québec, 2006a). Ainsi, près de 80 % des textiles éliminés sont constitués de fibres synthétiques et 20 % de fibres naturelles. Bien qu'elles prennent du temps à se décomposer, ces dernières sont biodégradables, contrairement aux fibres synthétiques (Recyc-Québec, 2008).

Les matériaux polymériques, comme les fibres synthétiques, jouent un rôle prépondérant dans la vie de tous les jours à cause de leur gamme unique de propriétés (Rydz *et al.*, 2015). En effet, les plastiques sont indispensables dans notre société moderne, mais certaines de leurs utilisations et ses abus ne sont pas viables à long terme (Lithner, 2011).

Une des problématiques environnementales associées aux plastiques touche à leur mise au rebut. En effet, ils sont très visibles et représentent un pourcentage de plus en plus élevé des déchets solides dans les sites d'enfouissement, causant ainsi une pollution nuisible à l'environnement et affectant l'économie, ainsi que la santé humaine et sa sécurité (Kumar *et al.*, 2007).

Les produits fabriqués à base de plastique produisent peu de lixiviat et de biogaz, mais ils réduisent la capacité des sites d'enfouissement (Recyc-Québec, 2008). Malgré que les fibres naturelles soient biodégradables, lorsqu'elles se retrouvent dans les sites d'enfouissement, les conditions font qu'elles peuvent prendre des centaines d'années à être assimilées (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011). L'opinion publique est très préoccupée par la détérioration de l'environnement liée à l'élimination de ces déchets (Kumar *et al.*, 2007).

Les plastiques sont composés principalement de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, de chlore et de brome et sont inertes, durables, hygiéniques, légers, malléables, économiques et résistent à la biodégradation (Mohee et Unmar, 2007). Selon ces auteurs, leur principal inconvénient environnemental est qu'ils ne se dégradent pas facilement de telle sorte qu'on les retrouve souvent dispersés un peu partout dans la nature.

La biodégradation est considérée comme un sous-ensemble de la dégradation, qui est définie ici comme tous changements physico-chimiques d'un matériau, causés par n'importe quels facteurs environnementaux, y compris la lumière, chaleur, humidité, vent, conditions chimiques ou activités biologiques (Chonde *et al.*, 2012a).

Par définition, un polymère biodégradable est décomposé en dioxyde de carbone, en eau et en biomasse par des organismes vivants ou des enzymes (Chonde *et al.*, 2012a), mais la décomposition des plastiques non-biodégradables en dioxyde de carbone, en eau et en molécules inorganiques par photodégradation et biodégradation,

est, pour la plupart des plastiques, extrêmement lente (Gregory et Andrady, 2003). Elle l'est particulièrement dans le milieu aquatique, puisque la dégradation se fait surtout par rayonnement solaire et par oxydation thermique (Gregory et Andrady, 2003). Le délai prévu pour la dégradation complète est très long et pourrait, dans certaines situations, prendre plusieurs centaines d'années (Lithner, 2011).

Leur caractère récalcitrant à la biodégradation les rend difficile à traiter lorsqu'ils sont mis hors d'usage dans les sites d'enfouissement où ils se détériorent très lentement (Alexander, 1999, 2014; Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011; Chonde *et al.*, 2012a). Les méthodes classiques pour gérer les déchets de plastique consistent à les transporter dans des sites d'enfouissement, à les recycler et à les incinérer (Jayasekara *et al.*, 2005). Ces pratiques ne sont pas en adéquation avec l'environnement car ils libèrent des gaz toxiques ou asphyxiants tels que : CO₂, chlorofluorocarbones (CFC) et dioxines (Jayasekara *et al.*, 2005).

Les textiles peuvent être contaminés par des métaux lourds (par exemple dans les teintures) et être une source importante de dioxines et autres polluants organiques persistants (POP), qui sont libérés ou formés lors de leur incinération ou provoquer des réactions toxiques lors de leur réutilisation ou de leur recyclage (Villanueva *et al.*, 2010).

La dégradation naturelle des déchets par la biodégradation devrait faire l'objet d'études plus approfondies, car elle est économique et conviviale sur le plan de l'environnement; l'interaction des microorganismes avec les plastiques pourrait conduire à une meilleure biodégradabilité (Priyanka et Archana, 2011), plus particulièrement la dégradation par des champignons de pourritures blanches (CPB) (Shah *et al.*, 2008). Ces derniers sont communément appelés « pourriture blanche » parce qu'ils laissent une matière riche en cellulose blanche, après avoir métabolisé la lignine du substrat de bois (Taylor et Stamets, 2014). Ce sont principalement des organismes terrestres; plus de 80 000 espèces sont identifiées (Chandra et Rustgi,

1998). Leur croissance végétative prend la forme d'un réseau de cellules cylindriques, appelé mycélium (figure 4.1).

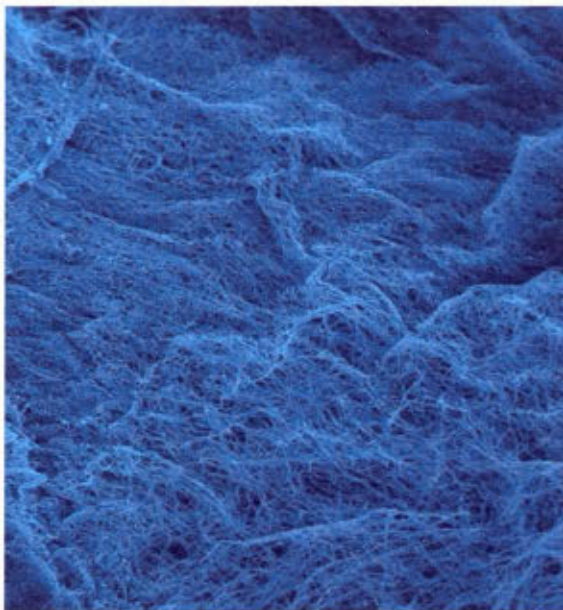


Figure 4.1 Mycélium vu au microscope électronique agrandi environ 100 fois (Stamets, 2005)

Les champignons occupent une place essentielle parmi les microorganismes, par leur abondance, mais aussi par leur rôle dans les cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote, en plus de contrôler la transformation de la matière organique et la disponibilité des nutriments (Kirk *et al.*, 2004). Certains champignons sont les principaux agents de dégradation de polymères naturels complexes et en comparaison avec d'autres organismes, les champignons filamenteux sont moins sensibles aux variations de température, à l'aération, au pH et aux éléments nutritifs (Gupta et Shrivastava, 2014).

Ceux-ci, en plus de leur substrat naturel, peuvent dégrader et, dans une certaine mesure, minéraliser, un large éventail de polluants organiques et xénobiotiques, tels que les hydrocarbures pétroliers, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP),

polychlorobiphényles, dioxines et furanes, pesticides, herbicides et explosifs nitroaromatiques (Rabinovich *et al.*, 2004).

Les CPB produisent des enzymes oxydatives extracellulaires capables de transformer complètement les composants de la lignine et les hydrates de carbone du bois en CO₂ et en H₂O. Ils peuvent détoxifier ou supprimer divers polluants aromatiques et xénobiotiques (Borràs *et al.*, 2010), ils ne sont pas spécifiques et sont efficaces contre beaucoup de composés aromatiques (Gupta et Shrivastava, 2014).

Les enzymes ligninolytiques se composent des peroxydases, laccases et d'autres enzymes nécessaires à la formation des radicaux dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) (Reddy et Matthew, 2001). Selon ces auteurs, ces enzymes, en plus de dégrader les HAP, catalysent l'oxydation des xénobiotiques, en brisant les liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène.

Le monomère est schématiquement représenté comme suit :

- Nylon 6 (Hegde *et al.*, 2004) : - [NH-(CH₂)₅-CO-]_n-
- Nylon 66 (Hegde *et al.*, 2004) : - [NH-(CH₂)₆-NHOC(CH₂)₄-CO-]_n-
- Polyester (Tokiwa *et al.*, 2009) : - [O(CH₂)₆-O-CO-(CH₂)₄-CO-]_n-

Dans le cas du nylon 6, la dégradation donne lieu à des groupes fonctionnels CH₃, CHO et COOH. Ces groupes peuvent être formés par hydrolyse et oxydation, qui seraient causés par la rupture du lien C-C dans le CH₂-CH₂ adjacent à l'atome d'azote (Deguchi *et al.*, 1997; Negoro *et al.*, 1992). De plus, l'étirement du C=N le rend plus fragile. Pour le nylon 66, la dégradation par souches de CPB se fait par oxydation (Tokiwa *et al.*, 2009).

Dans le cas du polyester, la rupture peut également s'accomplir au stade de la liaison du C-O (Howard, 2012), mais les polyesters sont plus sensibles à l'hydrolyse que

d'autres textiles synthétiques (Saadi, 2008). Toujours selon le même auteur, d'une manière générale, cette dernière est caractérisée par l'équation suivante : $R_1COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1COOH + R_2OH$. Cette réaction est catalysée par un acide ou une base (Saadi, 2008). Selon ce dernier, l'hydrolyse libère des fragments moléculaires de tailles plus petites, qui peuvent ainsi être assimilés par les microorganismes.

Plusieurs études ont montré leur potentiel pour dégrader les fibres naturelles et synthétiques :

Adenipekun *et al.* (2012) : le coton, le polyéthylène et le polypropylène. Anastasi *et al.* (2009) : la dégradation de xénobiotiques, Negoro (2000), Szostak (2004), Tomita *et al.* (2003a, 2003b) : diverses fibres naturelles et synthétiques. Bascom-Slack et Strobe (2011), Chonde *et al.* (2012a, 2012b), Deguchi (1997), Katarzyna et Grazyna (2010), et Sharma (1987) : le nylon et le polyester polyuréthane. Kim et Rhee (2003) et Müller (2006) : la biodégradation des polyesters synthétiques. Mohee et Unmar (2007), Pletsch *et al.* (1999) : la décomposition de polymères organiques. Tokiwa *et al.* (2009) : le polyester et les polyamides (nylons 6 et 66). Velazquez *et al.* (2002) : les déchets de lin. Xin *et al.* (2013), Cohen *et al.*, (2002), Radhika *et al.* (2014), Selvakumar *et al.* (2013) : la biodégradation des contaminants liés aux résidus de teinture de textile dans les eaux usées.

Chonde *et al.* (2012a) démontrent que le nylon 6 peut être biodégradé de manière substantielle (plus de 50 % en 90 jours) par le champignon *Trametes versicolor* NCIM 1086. L'affaiblissement et la rupture de la liaison polyamide sont confirmées à l'aide de la spectroscopie (tableau 4.1).

Tableau 4.1 Diminution de poids du Nylon 6 inoculé avec *Trametes versicolor*

Durée	Témoin (g)	Échantillon (g)
0 jour	0,013	0,013
15 jours	0,013	0,011
30 jours	0,012	0,009
45 jours	0,010	0,008
60 jours	0,009	0,008

Ce procédé par perte de masse a l'avantage d'isoler totalement le polymère de la matrice fongique et du milieu de croissance.

L'approche retenue est l'emploi de CPB dans le processus d'élimination des textiles voués à l'enfouissement. Quatre champignons saprotrophes ont été sélectionnés : *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus pulmonarius* et *Pleurotus eryngii*.

Cet article a pour but de déterminer les conditions permettant la dégradation des matières résiduelles de textile par un processus biotechnologique, avec deux principaux objectifs : (1) réduire la masse des matières résiduelles de textiles et (2) valoriser la biomasse fongique réseautée aux textiles.

3.2 Réduction de la masse des matières résiduelles de textiles

Les matériaux et la méthodologie pour atteindre cet objectif sont décrits ci-dessous.

3.3 Matériaux et méthodologie

Les essais sont effectués *in vitro* en ayant recourt aux saprotrophes fongiques cités plus haut. Toutes les souches proviennent de l'Institut de recherche en biodiversité (IRBV) de l'Université de Montréal et sont reconnues pour leurs activités lignolytiques. Elles ont été livrées dans des boîtes de Petri de 100 x 15 mm préalablement incubées à 24 °C.

Deux substrats sont employés : textiles en nylon et textiles en polyester, auxquels sont ajoutées des graines de blé pour servir de support nutritif. Le mélange de petite quantité de cellulose peut modifier certaines propriétés du polymère et provoquer ainsi une dégradation microbienne (Kaczmarek et Bajer, 2007). Ces deux fibres synthétiques sont les plus représentatives de l'ensemble de ces déchets. Tous les substrats sont déchiquetés en pièces de 2,5 à 10 cm pour obtenir un certain niveau d'uniformité (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011). Les échantillons proviennent exclusivement de la société de bienfaisance Certex.¹

Les textiles, les graines de blé et l'inoculum sont pesés à sec avant que débute la dégradation et sont comparés à leur poids à la fin de l'expérience. Cette mesure permet l'évaluation de la biodégradation (Saadi, 2008). Les échantillons sont tous stérilisés et stabilisés dans un autoclave à une température de 121 °C. Ils sont ensuite immergés pendant une heure dans de l'eau distillée pour les humidifier jusqu'à saturation.

Les graines de blé sont immergées dans l'eau pendant 24 heures pour atteindre le point de saturation et l'excès d'eau est ensuite évacué, suivant le procédé utilisé par Espinosa-Valdemar *et al.* (2011). Le cycle de stérilisation, à une température de

¹ Siège social, 7500, boul. Grande-Allée, Saint-Hubert (Québec) J3Y 5K2 Téléphone : 450 926-1733.

121 °C, dure une heure, sans inclure le temps de refroidissement, selon le procédé de Chonde *et al.* (2012a).

Sous une hotte à flux laminaire et en utilisant des instruments de laboratoire stérilisés, chaque souche est propagée à partir de la culture mère en inoculant 10 boîtes de Petri, créant ainsi des sous-cultures. Les boîtes sont ensuite scellées à l'aide de Parafilm (Bascom-Slack et Strobe, 2011). Ces dernières sont incubées à 24 °C jusqu'à ce que le mycélium arrive à environ un centimètre du bord, soit un diamètre approximatif de 80 mm. Les cultures de chaque espèce sont maintenues dans des incubateurs pendant toute la durée des essais à une température constante de 24 °C.

Les échantillons sont inoculés par blanc de champignons sur gélose d'agar nutritive. Une partie des échantillons n'est pas inoculée pour des fins de contrôle. Après la période de colonisation, les substrats font l'objet d'un traitement thermique à une température de 65 °C pour mettre fin à la croissance du mycélium (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011).

La dégradation, considérée comme métabolique (Anak-Ngadin, 2011), est étalée sur une période de 90 jours. Les échantillons sont ensuite étuvés et leurs masses consignées. Le poids des échantillons, des graines de blé et de l'inoculum servent à calculer la perte de masse dans le temps. Les échantillons sont tous inoculés, sauf les échantillons témoins. Ces derniers ne sont pas inoculés pour tenir compte de la dégradation provoquée par des microorganismes présents dans l'environnement. Cinq répétitions en deux séries sont effectuées pour chaque groupe d'échantillons (tableau 4.2).

Tableau 4.2 Substrats utilisés pour la croissance des mycéliums de *Ganoderma lucidum*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus pulmonarius* et *Pleurotus eryngii*

Substrats	Identification
Textile en nylon non inoculé - témoin	N-T
Textile en polyester non inoculé - témoin	P-T
Textile en nylon inoculé par <i>G. lucidum</i>	N-Gl
Textile en nylon inoculé par <i>P. ostreatus</i>	N-Po
Textile en nylon inoculé par <i>P. pulmonarius</i>	P-Pp
Textile en nylon inoculé par <i>P. eryngii</i>	N-Pe
Textile en polyester inoculé par <i>G. lucidum</i>	P-Gl
Textile en polyester inoculé par <i>P. ostreatus</i>	P-Po
Textile en polyester inoculé par <i>P. pulmonarius</i>	P-Pp
Textile en polyester inoculé par <i>P. eryngii</i>	P-Pe

Les expériences sont réalisées dans les laboratoires du Département de Chimie et du Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère de l'Université du Québec à Montréal. La température est contrôlée par l'incubateur utilisé pour les essais. Pour éviter l'accumulation de CO₂ causée par la respiration des mycètes, on a mis sur pied un système d'échange gazeux à l'aide d'un ruban adhésif poreux (style 3M micropore) (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011). Les échantillons sont laissés dans l'obscurité pendant la durée des essais (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011). Les substrats sont inoculés avec 5 g (33 wt. %) de mycélium sur gélose de chacun des champignons (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011). Les substrats sont stérilisés avant leur inoculation.

La diminution du poids est déterminée en comparant le poids initial de matière sèche du substrat au moment du semis (T_0) avec celle de la fin de l'expérience (T_f). Elle est exprimée en pourcentage de la dégradation du substrat. Le test Q est utilisé pour

retenir ou rejeter les données douteuses. L'erreur type et l'analyse de la variance sont établies à $p < 0,05$.

3.4 Valorisation de la biomasse fongique réseautée aux textiles

Deux applications pour valoriser la biomasse fongique réseautée aux textiles sont décrites ci-après :

Cette biomasse pourrait servir pour fabriquer toutes sortes de produits, tels que des panneaux isolants ou des matériaux de rembourrage. Selon le Healthy Building Network (2014), les panneaux de mousse isolante fabriqués à partir de mycélium, contrairement aux panneaux standards, ne contiennent pas de produits chimiques (provenant de retardateurs de flammes bromés) ou de gaz dilatants (incluant des gaz effet de serre). Ces panneaux peuvent atteindre une valeur constante R de 3,6 par pouce, ce qui est plus élevé que la plupart des produits de cellulose ou de fibre de verre et un indice d'inflammabilité de classe A. De plus, cette mousse n'exige aucun traitement supplémentaire pour se décomposer dans l'environnement.

Comme il a été démontré aux États-Unis, l'exposition au formaldéhyde peut provoquer des effets nocifs pour la santé y compris les yeux, le nez, l'irritation de la gorge, d'autres symptômes respiratoires et le cancer (United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2016). Le formaldéhyde est utilisé comme adhésif dans un large éventail de produits du bois, tels que les meubles, planchers, armoires, bibliothèques et matériaux y compris les panneaux de contreplaqué et le bois de construction. La recherche menée par Ecovative offre une alternative innovatrice à la fabrication traditionnelle de ceux-ci. En effet, celle-ci utilise le mycélium comme adhésif, plutôt que du formaldéhyde et d'autres résines toxiques (Ecovative Design LLC, 2016). Ce système d'adhésif non-toxique est conforme aux nouvelles normes de l'USEPA (2016).

3.5 Résultats et discussion

Les échantillons perdent leurs couleurs et sont absorbées par un réseau tenace de biomasse fongique, transformant ainsi l'intrant hétérogène en extrant homogène. Voir les deux figures ci-dessous :



Figure 4.2 Mycélium enrobant et dégradant les textiles



Figure 4.3 Photos avant et après traitement thermique

Le pourcentage de perte de masse des substrats est illustré dans les deux figures ci-dessous :

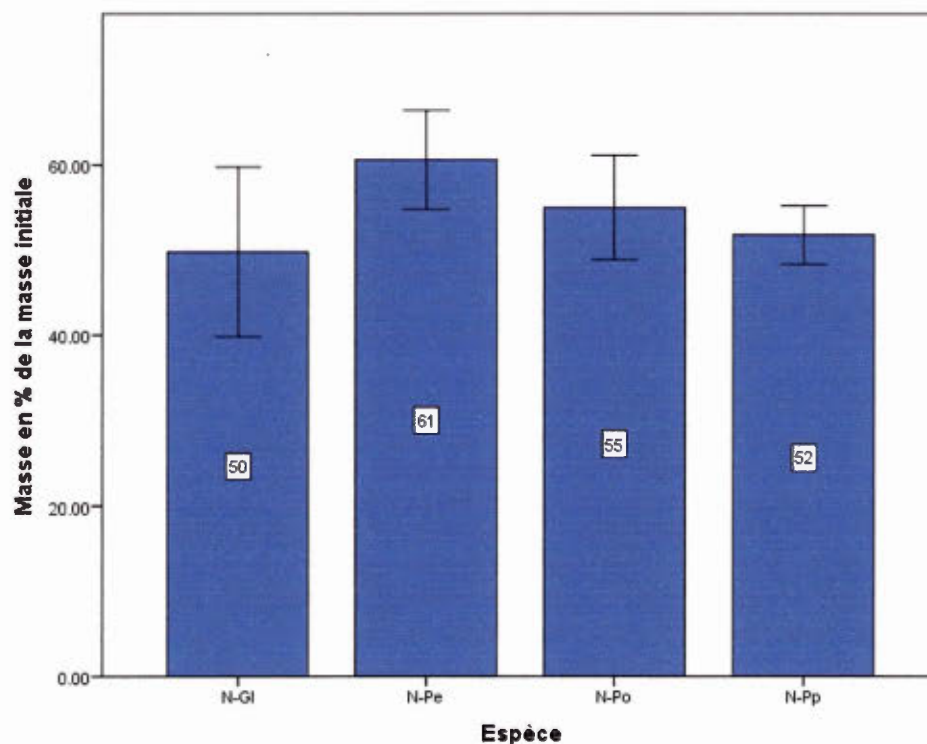


Figure 4.4 Perte de masse des échantillons de textile en nylon après 90 jours

Les résultats montrent que le *G. lucidum* a le plus grand potentiel de dégradation des textiles en nylon, suivi par le *P. pulmonarius*, le *P. ostreatus*, le *P. eryngii*. Les résultats concordent avec ceux obtenus par Chonde *et al.* (2012a et 2012b), même si la procédure employée est différente.

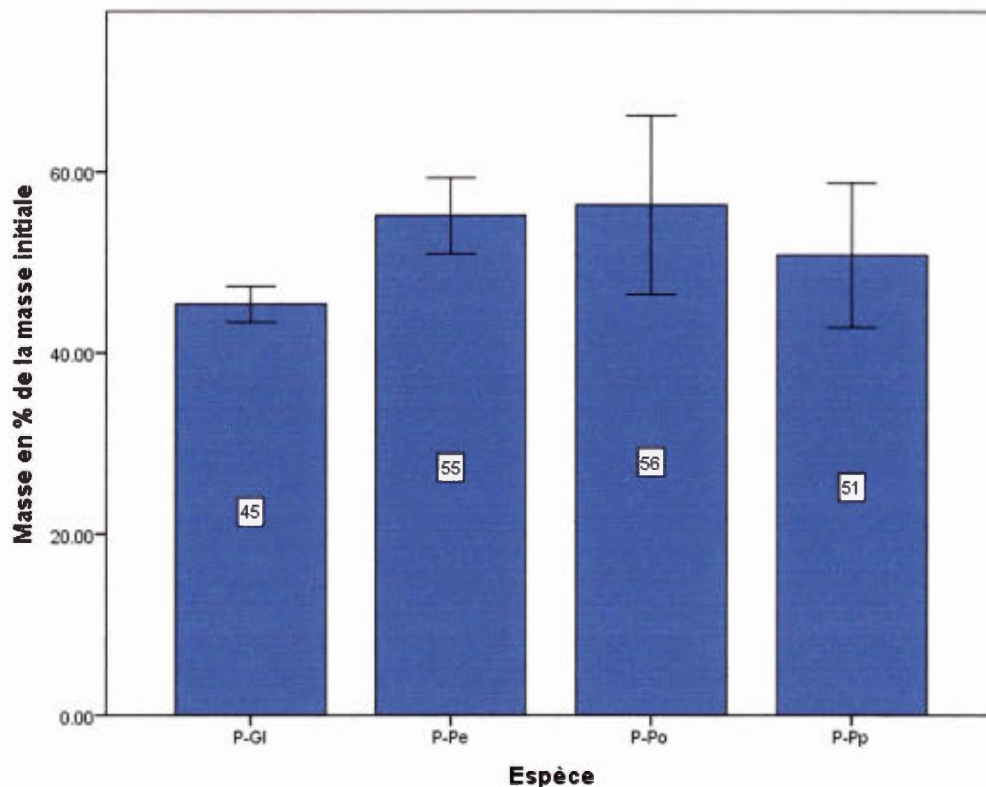


Figure 4.5 Perte de masse des échantillons de textile en polyester après 90 jours

Les résultats montrent aussi que le *G. lucidum* a le plus grand potentiel de dégradation des textiles en polyester, suivi par le *P. pulmonarius*, le *P. eryngii*, le *P. ostreatus*. Les résultats concordent avec ceux obtenus par Espinosa-Valdemar *et al.* (2011), malgré des différences au niveau de la composition du substrat. En ce qui concerne les échantillons témoins, la perte de masse est négligeable (moins de 5 %) et n'ont pas été pris en considération, c'est pourquoi ils n'apparaissent pas dans les deux figures ci-dessus. Cette légère perte est causée, du moins partiellement, par l'activité métabolique de micro-organismes environnementaux. Des tests de respirométrie auraient aussi pu être envisagés.

Cette procédure a l'avantage d'inclure le polymère de la matrice fongique et du milieu de croissance.

Cette biomasse pourrait servir à des applications industrielles, conformément au deuxième objectif fixé (étudier les applications qui pourraient découler de la dégradation). Une de ces applications concerne la conception et la fabrication de biofiltres pour éliminer les agents pathogènes de l'eau et en particulier l'*E. coli*. à partir de déchets de textiles jumelée à des déchets agroalimentaires et à des espèces fongiques. Des études devraient être entreprises pour déterminer les espèces fongiques ayant la capacité d'assimiler les textiles synthétiques et générer des activités antibactériennes; certaines de ces dernières produisent de puissants antibiotiques, tels que l'ostreatin et pleurotolysin (Barron et Thorn, 1987). Ces champignons pourraient être cultivés sur une combinaison de textile en nylon et en polyester. Cette technologie serait salubre pour le traitement de l'eau potable dans certains contextes hors réseau, car elle a la capacité d'être reproduite avec des matériaux locaux et ne nécessitent pas d'apports énergétiques. Le but de cette étude est de créer un concept et un produit qui pourraient être commercialisés et exportés.

3.6 Conclusion

Si nous comparons les taux de biodégradation obtenus pour le polyester et le nylon, nous pouvons observer une grande similitude au niveau des valeurs obtenues au bout de 90 jours. Cette procédure a l'avantage de permettre une valorisation de la biomasse fongique réseautée aux textiles, car le polymère de la matrice fongique et le milieu de croissance sont inséparables, contrairement à la procédure de Chonde *et al.* (2012a; 2012b). Cette biomasse pourrait servir de matière première pour la conception de plusieurs applications industrielles innovatrices.

La culture des champignons de pourriture blanche appliquée aux textiles est donc une alternative intéressante pour traiter ces déchets urbains. En effet, les organismes de première ligne épargneraient en 2016 entre 4,8 et 6 millions de dollars de frais de redevances si leurs vêtements invendus n'avaient pas été envoyés aux sites d'enfouissement. Cette épargne se calcule comme suit : 46 300 tonnes sont mises aux déchets par ces organismes en 2008 (tableau 2.1) et 60 411 tonnes sont prévues pour 2016 (estimation basée sur une augmentation annuelle de 3 %) au tarif facturé par les exploitants des lieux d'élimination qui varie entre 80 \$ et 100 \$ la tonne métrique.

Par ailleurs, d'autres expériences pourraient être menées pour accroître l'efficacité de la culture biologique : la cohabitation de plusieurs espèces de champignons ligninolytiques entre elles ou avec d'autres groupes de champignons; la posologie de l'inoculum du blanc de champignon; l'inoculation par culture liquide et par culture liquide acclimatée au substrat; un plus grand éventail d'espèces fongiques et de substrats et des conditions environnementales plus variées. Finalement, il serait intéressant d'étudier les retombées environnementales et économiques d'une telle dégradation pour l'ensemble du Québec.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'Institut de recherche en biologie végétale (IRBV) à Montréal pour les souches fongiques et Certex pour les échantillons de textiles. Nous aimerions également remercier les organismes suivants : Certex, Logistik Unicorp et Mitacs, pour leur appui financier.

CHAPITRE IV

BIODEGRADATION OF TWO SYNTHETIC TEXTILES BY TWO LIGNINOLYTIC FUNGI SPECIES: *TRAMETES VERSICOLOR* AND *GANODERMA LUCIDUM*

ABSTRACT

Disposal of synthetic textile waste by landfill is likely to pose a risk of environmental pollution problems. Biodegradation remains a viable textile waste management alternative. Ligninolytic white-rot basidiomycetes can effectively degrade textile wastes. The main objective of this experiment is to assess the biodegradability of two synthetic textiles containing nylon or polyester fibers by two white-rot fungi, namely *Trametes versicolor* and *Ganoderma lucidum*. The results show that *T. versicolor* and *G. lucidum*, alone or in combination, are able to degrade synthetic textiles. However, the biodegradation efficiency does not improve in co-culture compared to mono-culture.

Index Terms—Environment, Fungal co-culture, Plastic waste, White Rot Fungi.

RÉSUMÉ

L'élimination des déchets de textiles synthétiques en décharge est susceptible de poser des problèmes de pollution de l'environnement. La biodégradation reste une alternative viable pour la gestion des déchets de textile. Les basidiomycètes lignolytiques peuvent effectivement dégrader les déchets textiles. Le principal objectif de cette expérience est d'évaluer la biodégradabilité des deux textiles synthétiques contenant des fibres de nylon ou de polyester par deux champignons de pourriture blanche, le *Trametes versicolor* et le *Ganoderma lucidum*. Les résultats montrent que *T. versicolor* et *G. lucidum*, seul ou en association, sont capables de dégrader les textiles synthétiques. Cependant, l'efficacité de la biodégradation ne s'améliore pas en co-culture par rapport à la mono-culture.

Mots-clés : Environnement, co-culture fongique, déchets plastiques, Champignons de pourriture blanche (CPB).

4.1 Introduction

In Quebec (Canada) 96 600 tons of textile wastes are sent to landfill sites annually (Recyc-Québec, 2011). Textile refers to the object which is woven from natural or synthetic fiber. Several studies show that lignin-degrading enzymes such as manganese peroxidases (MnP), lignin peroxidases (LiP), and laccases (Lac) secreted by wood-degradation fungi can also degrade xenobiotic compounds, polymers, synthetic dyes and textiles (Baldrian, 2004; Chi *et al.*, 2007; Nazarpour *et al.*, 2013).

According to Boddy (Boddy, 2000), the degradation with a mix of ligninolytic fungi (i.e. co-culture) would be greater than that effected by single species. Co-culture can be defined as the coexistence of several species of ligninolytic fungi, commonly called white rot, amongst themselves or with other groups of fungi (Cornu, 2012). In their natural environment, fungi typically live and grow near each other (Boddy, 2000; Hiscox, *et al.* 2015). They are exposed to other microorganisms and live together in mixed communities with complex interactions, such as symbiosis and competition (Hu *et al.*, 2011). The pre-digestion of carbon sources (e.g. plant polysaccharides) occurs typically in an extracellular way, and natural degradation of plant biomass is likely carried out by the interaction of several enzymes (Hu *et al.*, 2011). It could be the result of a mix of ligninolytic basidiomycetes, producing a more effective array of enzymes; a mix that could be more effectively used for industrial applications as compared to the extracts of a monoculture (Hu *et al.*, 2011; Mostafa *et al.*, 2014).

Chi *et al.* (Chi *et al.*, 2007) describe the effects of co-culturing of four species of fungi (*Ceriporiopsis subvermispora*, *Physisporinus rivulosus*, *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus ostreatus*) on the degradation of aspen wood and the production of Lac and MnP. The results show that co-culturing of *C. subvermispora* with *P. ostreatus* significantly enhances the activity of Lac and MnP, as well as the

degradation of the wood in comparison to monocultures. Decomposition also is enhanced when *C. subvermispora* is paired with *P. ostreatus*. The study shows that this degradation is species-specific, as pairing of other fungi stimulates very little or not at all the production of enzymes.

From an enzymatic point of view, the interaction of a white rot fungal specie with other microorganisms (bacteria, yeast, or other fungus) in the soil induces a high secretion of Lac into the environment (Baldrian, 2004; Baldrian, 2008). Several attempts have been undertaken to increase the production of Lac by fungal coexistence. In their study, Elisashvili and Kachlishvili (Elisashvili and Kachlishvili, 2009) have highlighted the effect of co-culture of *Cerrena unicolor* and *Phellinus robustus* on the increase of the amounts of Lac. However, the co-culture of *C. unicolor* and another laccase producing fungus, *Ganoderma lucidum*, has not produced large quantities of Lac. They concluded that the stimulatory effect of fungal interaction on the production of Lac is species-specific.

Pairing of white-rot fungi showed an intensification of their activities on various substrates: *Trametes* sp. + *Trichoderma* sp. (Zhang *et al.*, 2006); *C. unicolor* + *P. robustus* (Elisashvili and Kachlishvili, 2009); *Trametes versicolor* + *Trichoderma harzianum* (Baldrian, 2004); *P. ostreatus* + *Trichoderma longibrachiatum* (Velazquez-Cedeño *et al.*, 2004); *Trametes* sp. AH28-2 + a *Trichoderma* strain (Zhang *et al.*, 2006). Other studies have shown the effects of such an association on MnP production: *P. ostreatus* + *C. subvermispora* or *Physisporinus rivulosus* (Chi *et al.*, 2007). Gutierrez-Correa and Tengerdy (Gutierrez-Correa and Tengerdy, 1997) emphasize that mixed fungal cultures could produce more enzymes through their synergistic interactions, but the end result seems to depend on the species used, of their mode of interaction between them, and on micro-environmental conditions and on the colonized substrate.

While relatively little work has been performed that focuses on studying degradation

of synthetic textiles using a co-culture of *T. versicolor* + *G. lucidum*, single culture of *T. versicolor* has been widely used in studies of bioremediation of contaminated soils and for the degradation of organic wastes, due to its efficient production of extracellular ligninolytic enzymes such as LiP, MnP and Lac (Arora, 2003; Rameshaiah, and Reddy, 2015), and to its high tolerance to pentachlorophenol (Gupta, and Shrivastava, 2014). *G. lucidum*, which is known to produce extracellular lignocellulose-degrading enzymes, is widely used to degrade synthetic dyes in textiles (Bilal and Asgher, 2015; Mota *et al.*, 2015).

The objective of this experiment is to examine the effectiveness of a co-culture of *T. versicolor* and *G. lucidum* in the biodegradation of nylon and polyester textiles. The biodegradation of textile samples is evaluated in terms of weight loss.

4.2 Materials and methods

Two types of textiles from Certex (Quebec, Canada) are used as substrates. A textile consisting of nylon (TN) and another of polyester (TP) are used. Wheat seeds are added to textiles to serve as nutrient support for the fungi, and thus accelerate the microbial biodegradation (Kaczmarek and Bajer, 2007). The fungal consortium is composed of *T. versicolor* and *G. lucidum*. The strain of *T. versicolor* 'Garfield' is obtained from Fungi Perfecti (USA) and the strain of *G. lucidum* from the Université de Montréal Biodiversity Center (Montreal, Canada). The two textile substrates are shredded into pieces of 2.5 to 10 centimeters to get a certain level of uniformity (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011). Eight treatments are used: nylon textile without fungal inoculum, nylon textile + *T. versicolor*, nylon textile + *G. lucidum*, nylon textile + *G. lucidum* + *T. versicolor*, polyester textile without fungal inoculum, polyester textile + *T. versicolor*, polyester textile + *G. lucidum*, and polyester textile + *G. lucidum* + *T. versicolor*. Five replicates are used for each treatment. Textiles and wheat seeds are sterilized before inoculation.

Textile samples and wheat seeds are introduced into previously sterilized bottles then immersed in distilled water for 24 hours until saturation. They are then drained to remove excess water (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011). After evacuation of excess water, they are sterilized at a temperature of 15 PSI (121°C in an autoclave) for an hour according to the recommended method by Chonde *et al.* (2012a). Under a laminar flow hood, each fungal strain is propagated on a malt extract agar formula from the mother culture by inoculating 10 plates, thus creating subcultures. The boxes are then sealed with Parafilm and incubated at 24°C until the mycelium reaches about one centimeter from the border which corresponds to approximately 80 mm in diameter. The cultures of each species are kept in incubators at a constant temperature of 24°C. The physiology of the inoculated mycelia is observed visually to ensure their normal growth. We have seen this by the presence of a tenacious mass of mycelia enveloping the textiles.

Five grams of previously sterilized wheat seeds are added to textiles (5.0 g) then the substrates are inoculated with 2.5 g of mycelium on agar of *G. lucidum* or *T. versicolor* (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011). In the case of the co-culture, 1.25 g of *G. lucidum* + 1.25 g of *T. versicolor* were used. Culture medium consists of agar-agar and light malt extract. After the period of colonization, the substrates undergo a heat treatment at a temperature of 65°C until a constant weight is obtained, to put an end to the growth of the mycelium (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011). This degradation is spread over a period of 90 days excluding the period of the heat treatment. The samples are then heated to stop the growth of mycelium and their masses recorded to assess degradation. To avoid the accumulation of CO₂ caused by respiration of fungi, a system of gas exchange with 3M Micropore tape is employed (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011). Samples are left in the dark for the duration of the tests. The temperature is controlled by an incubator.

The weights of textiles, wheat seeds and inoculum are noted before and after

incubation. The reduction in mass percentage of the textile samples due to the degradation process is calculated by the formula as: $\text{Weight loss} = [(W_i - W_d) / W_i] \times 100$, where W_i is the weight of the sample before degradation and W_d is the weight of the sample after degradation.

4.3 Results and discussion

Table 5.1 illustrates the percentage of weight loss, expressed as a percentage of the initial weight, for the tested substrates. Textile substrates are degraded by both mono- and co-culture of *T. versicolor* and *G. lucidum*. This observation confirms the fact that these two fungi species are able to degrade nylon and polyester textiles. Very little degradation was observed in controls without inoculums (Nt and Pt). This low weight loss is caused, at least partially, by microorganisms present in the environment or in the initial substrate (Espinosa-Valdemar *et al.* 2011).

Table 5.1 Mean values of weight loss, expressed as a percentage of the initial weight of fungi-treated textile samples

<u>Treatments</u>	<u>Weight loss (%)</u>
Nylon textile without fungal inoculum	8.0 ± 0.2
Nylon textile + <i>T. versicolor</i>	49.0 ± 1.2
Nylon textile + <i>G. lucidum</i>	49.0 ± 0.6
Nylon textile + <i>G. lucidum</i> + <i>T. versicolor</i>	48.0 ± 2.5
Polyester textile without fungal inoculum	7.0 ± 0.1
Polyester textile + <i>T. versicolor</i>	48.0 ± 0.4
Polyester textile + <i>G. lucidum</i>	47.0 ± 0.7
Polyester textile + <i>G. lucidum</i> + <i>T. versicolor</i>	46.0 ± 1.1

Single culture of *T. versicolor* or *G. lucidum* and their co-culture degraded textile samples approximately in the same proportions. On average, treatments reduced approximately 50% the mass of nylon and polyester textiles, indicating that the degradation capacity of mixed culture is similar to that of mono-culture. The results obtained for single culture of *T. versicolor* or *G. lucidum* are consistent with those of Chonde *et al.* (2012a, 2012b).

These results indicate that the co-culture has not improved the efficiency of the biodegradation of synthetic textiles when compared with the mono-cultures. Several factors could explain these results: degradation by co-culture of fungi is related to the species used, i.e. they are species-specific. Environmental conditions, such as the nature of nutrient substrates, the ambient temperature and incubation time would have affected the optimal production of a series of enzymes from the co-culture of *G. lucidum* and *T. versicolor*. Chi *et al.* (2007) also found that co-culturing of some fungi species stimulates very little or not at all the production of lignocellulolytic enzymes. Velázquez-Cedeño *et al.* (2004) investigated the influence of *T. longibrachiatum* on the production of lignocellulolytic enzymes by *P. ostreatus* during its vegetative growth in a straw-based substrate. The capacity of *T. longibrachiatum* to compete in dual cultures was decreased in presence of other microorganisms in the substrates. *P. ostreatus* also was affected by the presence of some bacteria in its cultivation substrate. Arshad and Mujahid (Arshad and Mujahid, 2011) examined the biodegradation of cotton, jute, linen, flax, wool and polyester fabrics when buried in the soil for different time periods. All soils may contain both bacteria and fungi capable of degrading cellulosic materials. However, their results showed little change in weight loss of polyester fiber in three months and concluded that polyester is a synthetic fiber that is resistant to biodegradation by soil microorganisms.

4.4 Conclusion

T. versicolor and *G. lucidum* are capable of degrading nylon and polyester textiles. Under the experimental conditions using a mixed culture of *T. versicolor* and *G. lucidum* does not enhance the degradation of synthetic textiles as compared to a single culture. It might be useful to consider other parameters or combinations of other fungi and bacteria in the production of textile-degrading enzymes.

CHAPITRE V

BIODEGRADATION OF RESIDUAL PVC TEXTILE MATERIALS: THE RATE OF MYCELIAL GROWTH OF *TRAMETES VERSICOLOR* MEASURED USING GIS AND PHOTOGRAMMETRY

RÉSUMÉ

Les textiles synthétiques sont très répandus dans la société. Plus de 80 % des vêtements sont fabriqués à partir de matière plastique comme le nylon, le polyester et le polychlorure de vinyle (PVC). Ce dernier est le plastique qui cause le plus de dommage à l'environnement. Les objectifs de cette étude sont d'évaluer la biodégradabilité des textiles en PVC par *Trametes versicolor*, selon une technique d'inoculation liquide par fragmentation et fermentation acclimatée aux substrats, ainsi que la vitesse de propagation mycélaire. Les échantillons inoculés comparés aux échantillon témoins montrent que le *T. versicolor* dégrade métaboliquement les matières résiduelles de textile de PVC, occasionnant ainsi une légère perte de masse. La propagation du mycélium dans le temps est quantifiée à l'aide de la photogrammétrie avec l'analyse de photo effectué avec le logiciel ImageJ. Les résultats montrent qu'après 21 jours les échantillons inoculés sont significativement absorbés par un réseau de biomasse fongique. La différence de masse est utilisée pour quantifier la biodégradation du substrat.

Mots-clés : Polychlorure de vinyle (PVC), Gestion des matières résiduelles, *Trametes versicolor*, Photogrammétrie, Champignons de pourriture blanche (CPB), Biodégradation.

ABSTRACT

Synthetic textiles are widespread in society. More than 80% of clothes contain plastic materials such as nylon, polyester and PVC. The latter is the plastic that causes the most damage to the environment. The objective of this study is to evaluate the biodegradability of textiles containing PVC by acclimated and non-acclimated *Trametes versicolor* and to measure the speed of mycelial propagation. A technique of liquid inoculation by mycelial fragments and subsequent fermentation is used. Mycelium propagation is analyzed over time using photogrammetry with photo analysis being carried out using ImageJ software. After 21 days, the inoculated samples are significantly absorbed and the fungal biomass increased. The difference in mass is used to quantify the substrate's biodegradation.

Keywords: Polyvinyl chloride (PVC), Plastic waste management, *Trametes versicolor*, Photogrammetry, White rot fungi (WRF), Biodegradation.

5.1 Introduction

Vinyl chloride (VC) is a flammable and explosive colourless gas with a sweet odour. It is used in the plastics industry, often to produce PVC (polyvinyl chloride) and does not occur naturally in the environment. It is also used as a refrigerant, and in organic synthesis reactions. Most of the VC that enters the environment comes from the plastics industry, which releases it into the air or into waste water. VC has entered the environment at hazardous waste sites as a result of its improper disposal or leakage from storage or transport containers or from spills. VC is not toxic to the environment, but is a known human carcinogen for which there is no safe exposure level (non-threshold carcinogen). Air emission releases of VC from PVC manufacturing and VC manufacturing facilities were identified as a source of potential exposure for the general population. As a result, VC was listed on the List of Toxic Substances, Schedule 1 of the Canadian Environmental Protection Act, 1999 (CEPA 1999).

PVC, which is used in many products, is a strong, rigid, inert material that is lightweight, flame resistant and has low permeability. However, it is rarely used in a pure state (Stringer and Johnston, 2001). To increase its flexibility, scalability and manageability, manufacturers blend PVC with additives and plasticizers (Stringer and Johnston, 2001; Beyler and Hirschler, 2002; Lokensgard and Richardson, 2004; Yoshioka *et al.*, 2008; Nicholson, 2012; Pradeep *et al.*, 2012).

These can contain metals (such as lead and cadmium) and organotin compounds (EU, 2011; Nicholson, 2012). The latter are used as stabilizers, and since they are not chemically bonded to the PVC, they can migrate into the environment, and over time become a concern (Weschler, 2009). They can also volatilize into the atmosphere or be degraded by microbes (Stringer and Johnston, 2001).

One of the most commonly used additives is di phthalate 2-ethylhexyl (Jenke, 2006; Koch *et al.*, 2003b; Langlois *et al.* 2012, Benjamin and Pradeep, 2013; Sailas *et al.*, 2014; Benjamin *et al.*, 2015; Kostić *et al.*, 2015). It is usually added to plastics to make them pliable, and goes into the manufacture of textiles, such as tablecloths, furniture upholstery, shower curtains, rainwear, baby diapers, dolls and shoes (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2002).

The migration of it into the ecosystem or wastewater effluent occurs during the production phase, during use, and even after disposal (Chen *et al.*, 2004). Humans are exposed to phthalates through skin absorption, the consumption of contaminated food and the inhalation of contaminated air (Serodio and Nogueira, 2006, Bošnjir *et al.*, 2007, Koch *et al.*, 2003a).

The persistent nature of PVC makes it difficult to degrade and it does not decompose naturally (Palmisano and Pettigrew, 1992; Huang, 1995; Alexander, 1999; Summers and Rabinovitch, 1999). Its accumulation in the environment is a problem, particularly for waste management (Ali *et al.*, 2009). In Quebec Canada, over 60 % of textile waste ends up in landfills (Recyc-Québec, 2011).

Landfilling is not ideal because it takes up space and incineration releases toxic gases such as CO₂, chlorofluorocarbons (CFCs), vinyl monomers and dioxins (Ali *et al.*, 2009). These damage the atmosphere and the land (Jayasekara *et al.*, 2005). Dioxins affect not only the immune and endocrine systems, but also can cause various forms of cancer (Kogevinas 2001). PVC is the most damaging plastic for the environment (Hassan *et al.*, 2014).

The presence of a chlorine atom in its chemical structure gives the PVC monomer its distinctive features. Indeed, the removal of this atom results in the degradation of PVC, producing hydrochloric acid (HCl) (Pannico, 2010). Dechlorination of PVC is schematically represented as follows:

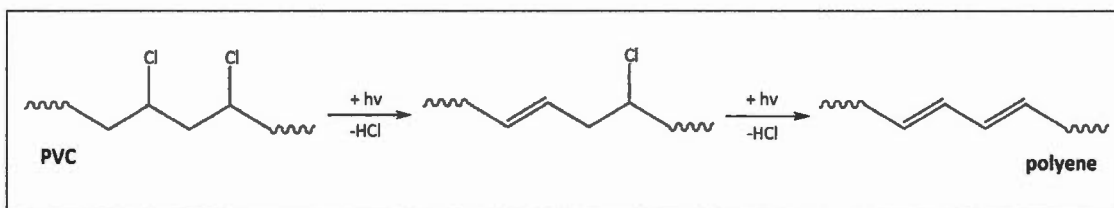


Figure 6.1 Dechlorination of PVC (Gewert *et al.*, 2015)

Hassan *et al.* (2014), confirmed the biodegradation pattern of PVC film using fourier transform infrared spectroscopy, when they found that the 1195 cm^{-1} wavelength peak, which indicated the C=O methane hydrogen bonding in the control spectrum, had totally disappeared in the test sample.

Since halogens, especially chlorine, increase resistance to aerobic biodegradation (Sayler *et al.*, 1997), a biotic dechlorination must precede polymer biodegradation (Gewert *et al.*, 2015). Although PVC is not easily degraded, studies have reported the biodegradation of PVC. Many researchers have studied the fungal biodegradation of PVC. Ali *et al.* (2009) studied the biodegradation of cellulose mixed with polyvinyl chloride films. Amanda *et al.* (2001) studied the biodegradation of polyethylene-co-vinyl alcohol with *Phanerochaete chrysosporium* fungus. Hassan *et al.* (2014) evaluated the biodegradability of PVC containing cellulose by white rot fungi. Jayasekara *et al.* (2005) used standard methods to assess the biodegradation of certain polymers, including PVC. Kaczmarek and Bajer (2007) studied the biodegradation of plasticized polyvinyl chloride containing cellulose. Kirbas *et al.* (1999) examined the biodegradation of polyvinylchloride by white rot fungi. Müller *et al.* (2013) quantified the resistance of PVC composites and wood flour to the basidiomycete mushrooms *Trametes versicolor* and *Coniophora puteana*. Pradeep and Benjamin (2012) studied the degradation by white rot fungal enzymes of hazardous plasticizers contained in PVC blood storage bags. Shah *et al.* (2008) looked at the biological degradation of plastics, while Teixeira *et al.* (2009) studied the resistance to fungal decay of particle board made from agricultural waste and mixed with PVC resins.

Tokiwa *et al.* (2009) looked at the biodegradability of plastics, while Webb *et al.* (2000) studied the fungal colonization and deterioration of plasticized polyvinyl chloride.

Mushrooms have a marked advantage over bacteria because they do not require pre-determined conditions (Adenipekun and Lawal, 2012). Bacteria usually must have been exposed to a pollutant for their enzymes to degrade it, and should be exposed to high concentrations of pollutants to induce enzyme synthesis (Adenipekun and Lawal, 2012).

The approach utilized in the degradation of PVC textile waste involves the use of the ligninolytic fungus *Trametes versicolor*. This fungus is widely used in research on bioremediation due to its efficient production of extracellular laccases (Mtui and Masalu, 2008; Cho *et al.*, 2009; Gupta and Shrivastava, 2014). It produces at least three ligninolytic enzymes, able to efficiently degrade lignin, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and a number of synthetic dyes (Tanaka *et al.*, 1999; Novotný *et al.*, 2004). Acclimated may be defined as “length of time between the addition or entry of the chemical into an environment and evidence of its detectable loss” (Alexander, 2014).

Objectives

The objectives of this study are twofold: to assess the degree of biodegradation of residual PVC textile materials by acclimated and non-acclimated *Trametes versicolor*, and to measure the growth rate of the mycelium.

5.2 Materials and methodology

The study of biodegradation and propagation is performed under the following conditions:

Selection of the fungal species

The selected fungus is *T. versicolor*, a white rot fungus known for its ligninolytic activity. The strain of *T. versicolor* used, "Garfield", comes from Fungi Perfecti.²

Substrate

The substrate used is fragments of PVC apparel. All samples are from the Certex Textile Recovery and Sorting Centre, a charitable organization.

Inoculation

Inoculation is performed using a culture prepared according to a fermented liquid inoculum technique. Many researchers have studied these in the past: Falanghe H. (1962); Falanghe *et al.* (1964); Yang and Jong (1987); Masashi *et al.* (1999); Bae *et al.* (2000); Friel and McLoughlin (2000); Pfefferle *et al.* (2000); Stamets (2000); Nasim *et al.* (2001); Weitz *et al.* (2001); Kim *et al.* (2002); Ershova *et al.* (2003); Wagner *et al.* (2003); Papagianni (2004); Xiao *et al.* (2006); Tang *et al.* (2007); Dzygun (2008); Hwang *et al.* (2008); Kalm and Kalyoncu (2008); Vieira *et al.* (2008); Fadenza *et al.* (2009); Elisashvili (2012), NasrinNasr and Mahdipour (2013).

The technique used in this study is an adaptation of the methods used by Yang and Jong (1987), Stamets (2000), Ciotola *et al.* (2000), Mshandete and Mgonja (2009), and Elisashvili (2012). According to Stamets (2000), the success of matching the inoculum with the substrate is measured first and foremost by the speed and quality of colonization. According to him, "Once acclimated, the mycelium carries a genetic memory of the end substrate...". This differs from other liquid inoculation methods in that the inoculum is a dikaryotic mycelium and not spores. It can quickly produce biomass in a small space, with less risk of contamination (Gregori *et al.*, 2007). It

² Fungi Perfecti, PO Box 7634, Olympia, WA, 98507, United States of America.

also differs in that the inoculum is acclimated to the substrate. A small sample is incorporated directly into the fermentation liquid producing a mycelium capable of decomposing the food source.

Experimental Design

The experimental design consists of 5 treatments for non-inoculated PVC textiles (control), 10 for those with not-acclimated liquid culture, and 10 treatments for those inoculated with acclimated liquid culture. The substrates are identified as follows in Table 6.1:

Table 6.1 Substrates used for the degradation of PVC and the growth of *T. versicolor* mycelium

Textiles with PVC inoculated with non-acclimated liquid culture	NA
Textiles with PVC inoculated with acclimated liquid culture	A
Non-inoculated textiles with PVC-control	C

The 14 step method is described below:

- Step 1: A culture of *T. versicolor* is incubated in a 100 x 15 mm Petri dish until the mycelium spreads to a distance of 1 cm from the periphery.
- Step 2: The parent culture is transplanted by moving one square centimeter sections of it to each of twenty-five clean Petri dishes. Thus, twenty five subcultures of *T. versicolor* are generated. The cultures are then incubated at 24 °C until the mycelium again grows to 1 cm from the periphery of each petri dish, forming a mycelial mat of approximately 80 mm in diameter.

- Step 3: When the cultures reach the this level of growth, a liquid culture medium is prepared. It is composed of 500 ml of water, 20 g of barley malt sugar, 1 gram of yeast and a half gram of calcium sulfate. The mixture is then placed in an autoclave and sterilized at 121 °C for 1 hour at 15 lb / in².
- Step 4: The mycelium of each box is sectioned into quadrants with a sterilized scalpel and transferred aseptically into an Eberbach mixer containing the sterilized fermentation broth, and allowed to cool.
- Step 5: The mycelium is subsequently ground into small pieces using the Eberbach Waring blender.
- Step 6: The newly created fermentation broth is divided into two equal parts and transposed into sterile containers. A cap is made with Parafilm. Gas exchange is provided via a perforation in the Parafilm and covered with micropore tape to avoid contamination. 1 and a half grams of previously sterilized PVC flour is transferred into one of the containers and the two are then placed on a rotating plate and rotated at 170 rev / min for 72 hours. Fermentation broths are continuously agitated to allow the transpiration of metabolic gases and to absorb oxygen. Hyphae that survived the damage caused by the rotation of the mixer blades are stimulated so that they propagate. After three to four days of regrowth, liquid cultures are ready to inoculate the substrates.
- Step 7: 1 g of PVC flour is transferred to each Petri dish.
- Step 8: These flours are subsequently soaked in 10 ml of distilled water.
- Step 9: After 12 hours, the dishes are drained. Then, ten dishes are inoculated with 10 ml of inoculum liquid which has been acclimated and 10 other dishes

are inoculated with a non-acclimated mixture of inoculum. Five dishes, the control, are not inoculated. All are then incubated for 21 days.

Step 10: A digital photo is taken at intervals of 3 days, to observe the mycelial spread over time.

Step 11: After 21 days each PVC sample is placed in a 65 °C oven.

Step 12: Once dried it is washed using distilled water to remove fungal biomass.

Step 13: The samples are returned to the oven at 65 °C.

Step 14: Once dry, they are weighed to compare the masses at the beginning and the end of the experiment, and thus determine the weight loss.

The ambient temperature was maintained at 24 °C throughout the process.

Collection of data

A comparison is made of the initial weight of the substrate to its final weight in order to evaluate the degree of biodegradation of the substrate. The collection of data to assess the growth of the mycelium is done by photogrammetry. The analysis of spatial data is carried out using Adobe Photoshop and ImageJ, following the methods described in Heipke *et al.*, (2003) and Yang *et al.*, (2011).

The advantage of photogrammetry is that it is unnecessary to destroy, or even touch, the mycelium, which allows a monitoring of hyphal growth over time (Yang *et al.*, 2011). According to the same authors, images of the mycelium can be obtained by a digital camera with a minimum resolution of 1024 × 768 pixels.

The image of the mycelium is obtained using a Fujifilm camera (model FinePix HS20EXR) of appropriate resolution (3264 x 2448 pixels), with pictures taken at intervals of three days over a period of twenty-one days. The white saturation difference indicates the spreading of the mycelium and the saturation of the dark colored substrate. The rate of propagation is then calculated using ImageJ software.

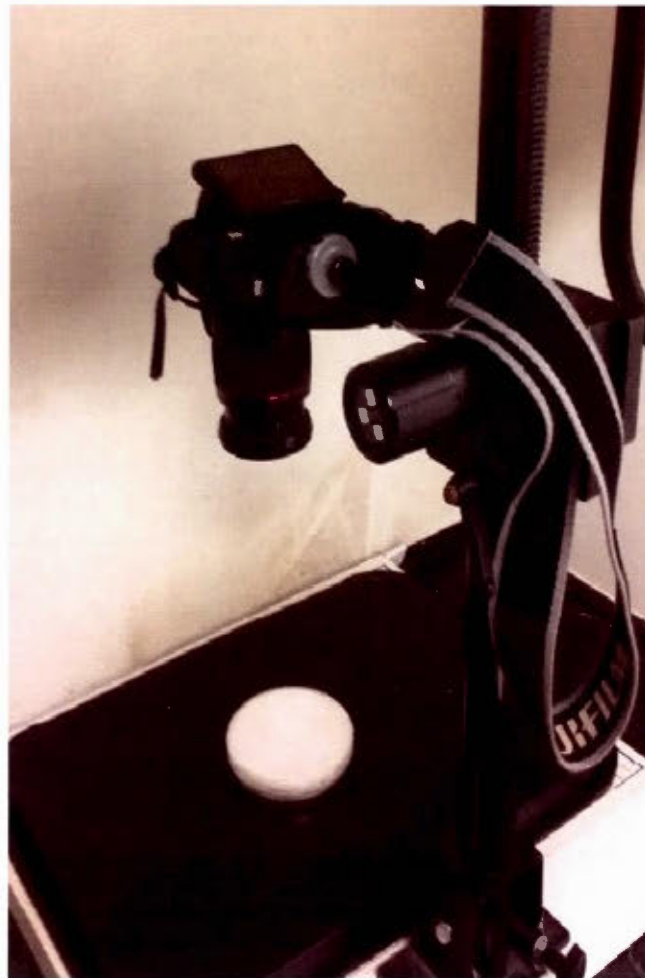


Figure 6.2 Photo of camera and support

Image Processing and Data Acquisition

The obtained photographs were colour images composed of three bands, red, green and blue. Using Adobe Photoshop, the first step consists of splitting the photographs into three monochrome images, (one for each band), to retain only the monochrome image displaying the highest contrast. In this experiment, the band corresponding to red is retained for all images. For the second step, the threshold of the monochrome image is adjusted to obtain a binary image (Image>Adjustments>Threshold). Depending on the time point, the threshold values vary between 140 and 210 (0 corresponding to black and 255 corresponding to white). This accounts for the differences observed between the images taken at different points in time. The third step consists of measuring the pixel values of the images using ImageJ Analyze>Histogram>List. The pixel values of all images vary between 0, 1, 2 and 3 (black) and 253, 254, 255 (white). The pixel count corresponding to the latter values are added to obtain a unique black and a unique white pixel counts. The pixel count corresponding to the white background is removed from the white pixel count (the black pixels corresponding only to the substrate, and the difference of white number of pixels only corresponding to the mycelial growth). The proportion of mycelium growth is calculated using the ratio (white pixels)/(black + white pixels). All the controls (PVC only, non-inoculated) taken at different time points are used to normalize the values, as they do not change over the course of the experiment. All values are adjusted so that the controls are at the same pixel value ratio. Therefore, using this method, mycelium growth can be monitored over time by measuring the proportion of the substrate surface colonised by *T. versicolor*. The average mass reductions of PVC samples by NA and A liquid inoculums, as compared to control samples expressed as a percentage is illustrated in Fig. 6.3. The values of mycelium growth are shown for PVC inoculated with non-acclimated and acclimated *T. versicolor* in Fig. 6.4.

5.3 Results and discussion

Comparison of the initial mass of the samples with that at the end of the experiment shows that the biodegradation by the acclimated liquid culture reduces the mass of PVC textiles by an average of approximately 8 %. This compares with a 6 % reduction by the non-acclimated liquid culture. Control samples are decomposed at 3 %. Treatment without inoculum, the control samples, is performed to account for degradation caused by microorganisms in the environment. The weight loss of these may be caused, at least partially, by the metabolic activity of exogenous microorganisms (Espinosa-Valdemar *et al.*, 2011).

Kruskal-Wallis test was performed on the aforementioned results and confirmed a significant difference between the weight loss in the non-acclimated (NA), acclimated (A) and controls (C) samples with a significance level of $p=0.05$. These results are consistent with those of Hassan *et al.* (2014) who found that saprotrophic fungal organisms could utilize PVC as a carbon source.

The percentage mass loss of the substrates is illustrated in Fig. 6.3.³

³ The reduction in mass percentage of the textile samples due to the degradation process is calculated by the formula as: $\text{Weight loss} = [(W_i - W_d) / W_i] \times 100$, where W_i is the weight of the sample before degradation and W_d is the weight of the sample after degradation.

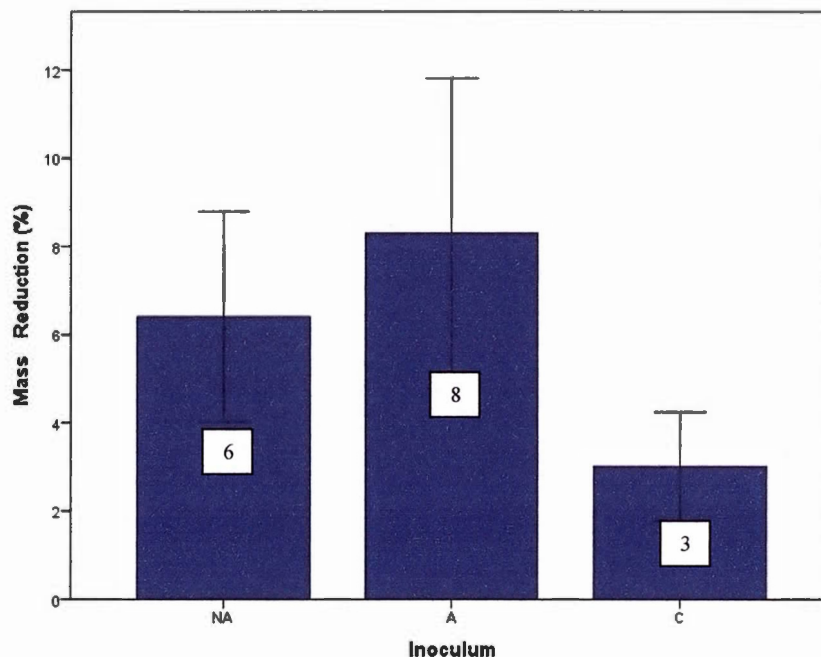


Figure 6.3 Average mass reductions of PVC samples by NA and A liquid inoculums, as compared to control samples

The highest degradation of polymer inoculated with acclimated liquid inoculum is confirmed by the highest loss of mass. One can also see the effect of enzymatic activity on PVC tissue by the color change. It becomes whitish, and the morphology of the surface appears to be rougher.

Several factors could explain these results. Biodegradation is species specific. Different environmental conditions, such as nutrient substrates, ambient temperature and the incubation period may affect the extent of degradation.

Observation of digital photographs shows that the initial spread of the mycelium in acclimated liquid culture is faster as it quickly colonizes the substrate. This indicates that *T. versicolor* has the ability to use the polymer as a carbon source under these

conditions. The spread of the mycelium over time is shown in Table 6.2. and in Fig. 6.6.

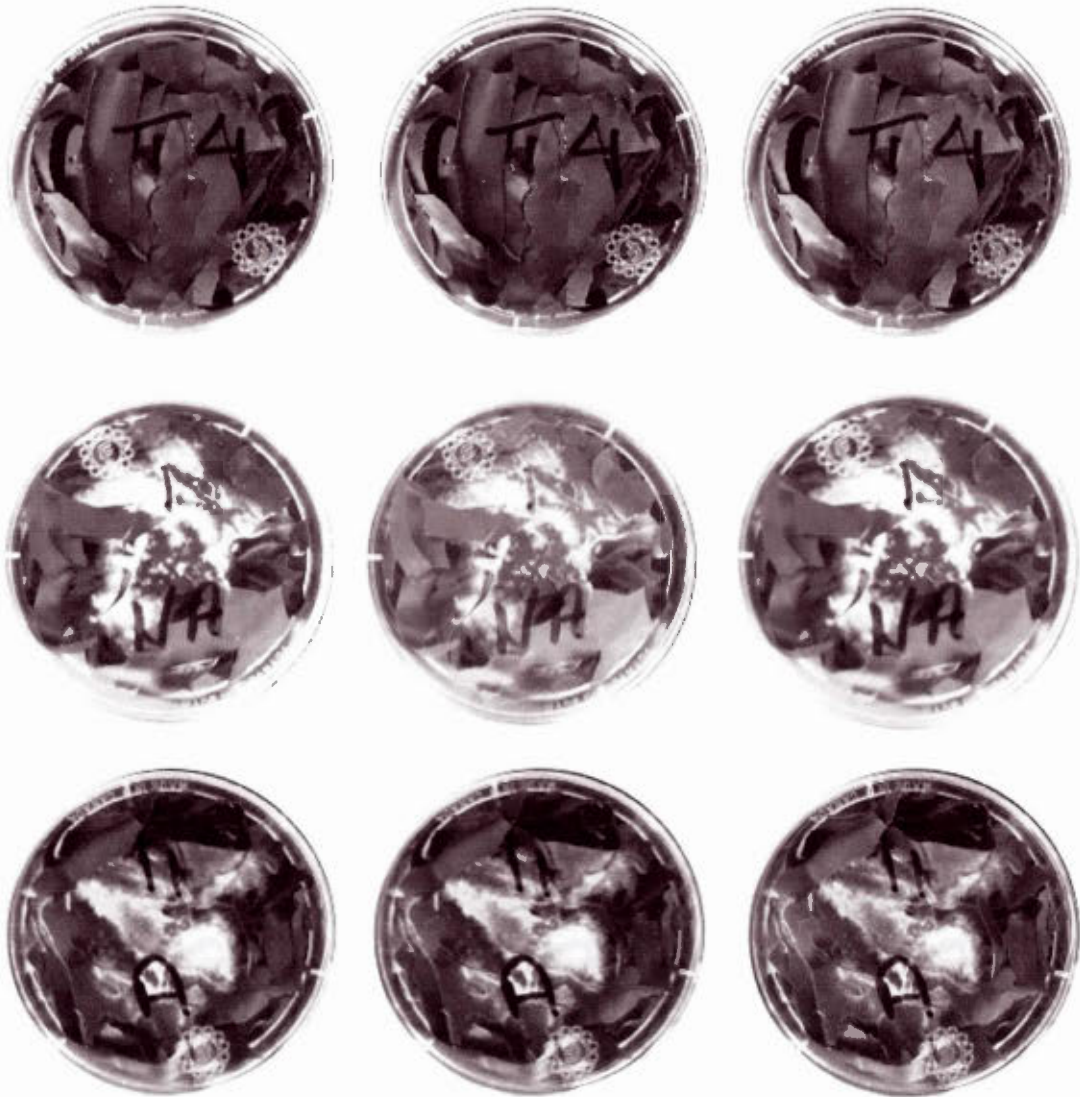


Figure 6.4 Monochrome three band image of initial image (columns from left to right: red, green, blue): controls (substrate only, first row), non-acclimated (second row), acclimated (third row)

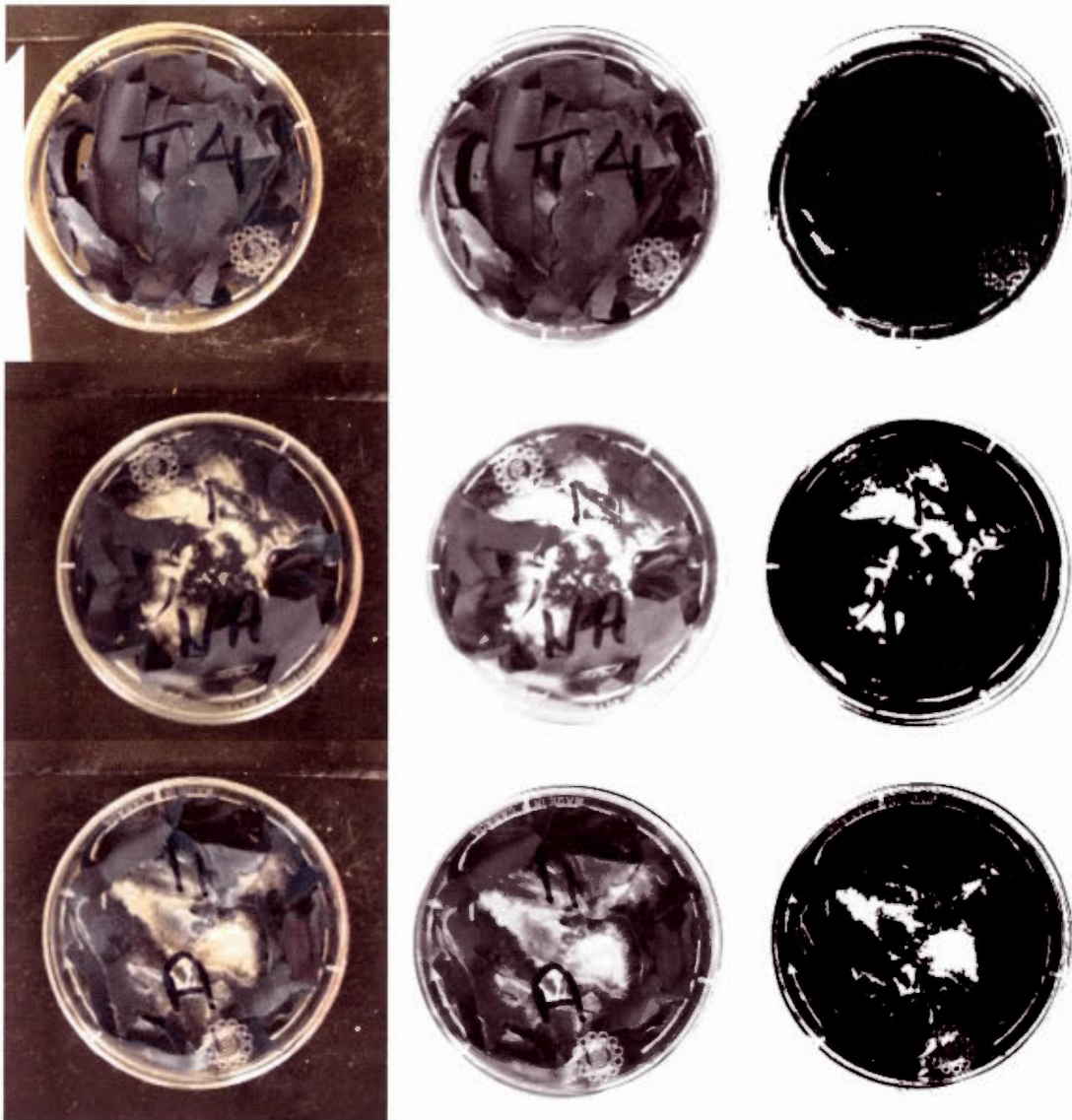
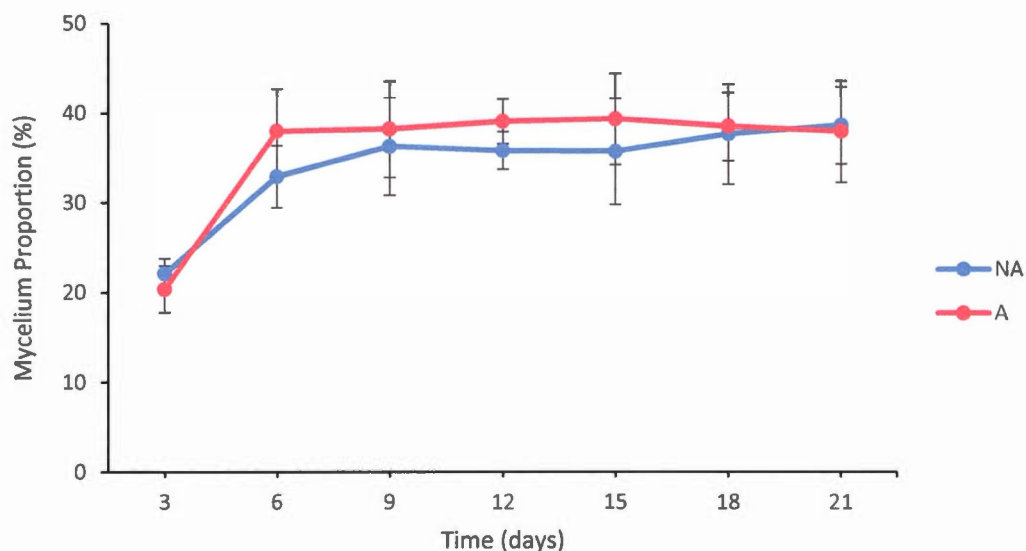


Figure 6.5 The key image layer of the method from left to right: original image, monochrome of red band image, binary image used for pixel value quantification, for control (first row), non-acclimated (second row) and acclimated (third row)

Table 6.2 *T. versicolor* growth by substrate surface covered

Time (days)	3	6	9	12	15	18	21
Non-acclimated (%)	22.1	32.9	36.2	35.8	35.7	37.6	38.6
Acclimated (%)	20.4	37.9	38.2	39.0	39.3	38.5	37.9

Figure 6.6 *T. versicolor* growth by substrate surface covered

Non-acclimated (NA) and acclimated (A) strains proportion of substrate covered during the course of the experiment. Error bars are standard deviation.

Fig. 6.6 was obtained using the highest contrast band (i.e. red), as shown in Figure 6.4, and processed, as illustrated in Fig. 6.5. Acclimating the fungus, before exposure to the solid PVC substrate, reduced the time for colonization (Fig. 6.6), and resulted in an overall higher degradation than non-acclimated. The acclimated fungus reaches a colonization plateau after only 6 days after inoculation while the non-acclimated reaches this value after 21 days. We can suppose that the acclimated fungus showed a

superior adaptation to degrade the substrate PVC, reaching its maximum degradation capacity faster than the non-acclimated. Overall, the faster colonization of the acclimated also resulted in a higher PVC degradation.

The results obtained by the photogrammetry method concur with the results on the mass difference. Acclimated inoculum appears to provide an advantage when it comes to biodegradation of the PVC under the aforementioned conditions. While the results here of a maximum of 8 % mass degradation might be improved with different fungal species, heterogeneous substrate, co-culture, longer incubation, or additives to the broth, such as cellulose. Further studies should be done to evaluate blending the material with a more digestible substrate, such as polyesters, nylons and natural fibers like cotton. This might result in a greater biodegradation, and could lead to material valorization. The substrate can be homogenized and sequestered by the metabolic process. Furthermore, the addition of cellulose may change PVC's hydrophilic properties and make it more vulnerable to microbial degradation (Kaczmarek and Bajer, 2007; Hassan *et al.*, 2014).

5.4 Conclusion

Images for samples inoculated with previously acclimated liquid culture show that the fungal strain *T. versicolor* colonizes and metabolically degraded PVC textile waste thereby causing a loss of weight. The previously acclimated to PVC liquid culture is an alternative for treating this PVC waste. The decrease in weight can alleviate the difficulties associated with their disposal and the confining properties after colonization will allow for the reutilization of such wastes in the conception of new products.

The mycelium propagation is faster with a prior acclimatization to the substrate which results in a measurably greater biodegradation. The authors suggest that a valorization of output be considered to the extent that the heterogeneous input is

homogenized by the degradation process. This output is networked in a persistent fungal biomass and is discolored. This biomass could serve as raw material for the design of several innovative industrial applications.

Mycelial growth over the substrate concurs with the mass reduction. It appears to flatten after an initial 6-day increase, and acclimated and non-acclimated *Trametes versicolor* become essentially identical after 18 days, with no discernable additional growth after the initial 6-day spurt. This may indicate that *Trametes versicolor* cannot use this substrate very efficiently. Since over 60 % of textile waste ends up in landfills, a more efficient method of dealing with it remains to be found.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Certex, Logistik Unicorp and Mitacs for their financial support.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La plupart des textiles synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Étant donné leur longue durée de vie, ces matières plastiques traditionnelles constituent une source importante de pollution pour l'environnement. Avec la mise en place de nombreuses normes environnementales plusieurs fabricants s'intéressent au développement de polymères issus de matières premières végétales. Leur coût supérieur et le lobbying exercé par les industries pétrochimiques, font en sorte que bien que leur production soit à la hausse, ils n'ont pas à ce jour réussi à s'imposer.

La plupart des chercheurs sont d'accord sur l'importance de trouver de nouvelles façons de réduire les déchets de post-consommation de textile envoyés aux sites d'enfouissement. Cette recherche servira à tenter de réduire les déchets envoyés à ces sites, ce qui représente des frais non négligeables pour des organismes à but non lucratif comme Certex.

L'approche retenue est celle de la biodégradation fongique. Les champignons sont des organismes principalement terrestres, aérobies, dont la croissance végétative prend la forme d'un réseau tridimensionnel complexe et dynamique des cellules tubulaires, appelé mycélium. Cette étude a montré que certaines souches fongiques pouvaient être associées à la dégradation de textiles synthétiques. L'utilisation de mycélium de certains de ces champignons à des fins de mycoremédiation est bien établie.

Plusieurs espèces des familles des basidiomycètes sont bien connues comme le *Pleurotus ostreatus* et le *Trametes versicolor*. Ceux-ci sont caractérisés comme pourriture blanche, classification informelle pour décrire la cellulose blanche laissée après que ces organismes aient métabolisé la lignine du bois.

Conformément au premier objectif fixé d'étudier la dégradation de matières résiduelles de textile synthétique par la colonisation de souches fongique, nos travaux ont permis de mettre au point des protocoles pour développer des tests de biodégradation en milieu solide et liquide aérobie.

L'importance du choix des différents paramètres nécessaires pour réaliser des tests de biodégradation reproductibles en laboratoire a été mise en évidence.

La comparaison des taux de biodégradation obtenus pour le polyester et le nylon a permis d'observer une grande similitude au niveau des valeurs obtenues au bout de 90 jours. Dans le cas du PVC, la courbe de dégradation en fonction du temps montre un degré de biodégradation nettement inférieure (valeur de la phase de plateau atteinte après 6 jours). La photogrammétrie a permis de surveiller la croissance des hyphes et la perte de masse en temps réel.

En milieu liquide, les tests de biodégradation sont plus reproductibles, plus expéditifs et plus faciles à mettre en œuvre. Par contre, ils ne sont pas toujours représentatifs des conditions réelles de biodégradation que l'on retrouve habituellement dans les milieux solides (sol et compost). Aussi, en conditions naturelles, d'autres paramètres vont affecter la dégradation des matériaux comme les rayons ultraviolets (UV), le système racinaire des plantes et la microfaune du sol, comme les vers de terre.

L'examen de l'efficacité de la co-culture du *Trametes versicolor* et de *Ganoderma lucidum* à décomposer le textile en nylon et en polyester ne s'est pas révélé plus efficace que leur monoculture. L'observation des taux de biodégradation fait ressortir la spécificité de chacune des espèces fongiques lorsqu'ils agissent seul ou les effets de synergie lorsqu'ils sont en interaction avec d'autres espèces.

Finalement, les organismes de première ligne auraient épargné les coûts de transport et ceux reliés à l'enfouissement ainsi que les frais de redevance versés à la province si leurs vêtements invendus n'avaient pas été envoyés aux dépotoirs. Une partie de ces

redevances a pour but de décourager les municipalités et les entreprises privées à recourir à l'élimination des matières résiduelles. Nos études confirment le potentiel de la biodégradation des textiles synthétiques.

La culture des champignons déterminants pour la biodégradation des tissus testés s'avère être une voie de valorisation des travaux effectués. En effet, la biomasse peut servir à des applications industrielles comme des panneaux isolants, des matériaux de rembourrage et d'adhésif dans un large éventail de produits du bois. Une application qui semble particulièrement prometteuse porte sur l'emploi de mycélium comme filtre biologique pour éliminer les agents pathogènes de l'eau, mais spécifiquement l'*E. coli*. Plusieurs espèces fongiques ayant la capacité d'assimiler les textiles synthétiques et générer des activités antibactériennes pourraient être cultivées sur des déchets agroalimentaires et une combinaison de tissus en nylon et en polyester. Nous avons atteint notre deuxième objectif fixé dans cette thèse; étudier les applications qui pourraient découler de la biodégradation des textiles synthétiques.

RÉFÉRENCES

- Adenipekun, C. O. et Lawal, R. (2012). Uses of mushrooms in bioremediation: A review. *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*, 7(3), 62-68.
- Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. (2006). Analyse de cycle de vie d'un pantalon en jean. Bio Intelligence Service. Récupéré de : http://www.pedagogie.ac-aix-marseille.fr/upload/docs/application/pdf/2014-03/1.1.2.e-acv_exemple_6_acv_dun_pantalon_en_jean__bio_intelligence_service-ademe.pdf
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2002). Toxic Substances Portal - Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). Recuperated from <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/TF.asp?id=377&tid=65>
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation*. Academic press, 302.
- Alexander, M. (2014). *Biodegradation and Bioremediation*. 2^e édition. Academic press, 453.
- Ali, I. M., Qaiser, I., Bashir, P., Imran, A., Raja, J., Saadia, R. H., Naima, A., Pir, A., Safia, B. G. and Abdul, H. (2009). Studies on biodegradation of cellulose blended polyvinyl chloride films. *International Journal of Agriculture and Biology*, 11, 577-580.
- Amanda, I. M. G., Lopez, B. L. O. and Sierra, L. (2001). Biodegradation of poly (vinyl alcohol-co-ethylene) with the fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Materials Research Innovations*, 4, 148-154.
- Anak-Ngadin, A. (2011). *Caractérisation biochimique et fonctionnelle de glutathion-S-transferases (GSTs) chez Phanerochaete chrysosporium*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré.
- Anastasi, A., Vizzini, A., Prigione, V. et Varese, G. C. (2009). Wood degrading fungi: morphology, metabolism and environmental applications. In: Varma A, Chauhan AK A textbook of molecular biotechnology. I. K. International, New Delhi, 957-993.
- Allen, N. S. et Edge, M. (1992). *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. Elsevier Science Publishers Ltd, Barking.

- Al-Salem, S. M., Lettieri, P. et Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29, 2625–2643.
- American Chemistry Council. (2011). The history of plastics. Récupéré de : http://www.americanchemistry.com/s_plastics/doc.asp?CID=1102&DID=4665
- Aro, N., Pakula, T. et Penttilä, M. (2005). Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. *FEMS Microbiology Reviews*, 29, 719-739.
- Arora, D. K. (Ed.). (2003). *Fungal biotechnology in agricultural, food, and environmental applications*. CRC Press.
- Arshad, K., and Mujahid, M. (2011). *Biodegradation of textile materials*. Degree of Master in Textile Technology, The Swedish School of Textiles, University of Borås. Report no: 2011.7.8, 2011. <http://bada.hb.se>
- Association canadienne de l'industrie des plastiques (ACIP). (2015). Récupération de l'énergie. Récupéré de : http://www.plastics.ca/EnvironmentalSustainability/EnergyRecovery/index_fr.php
- ASTM D5209. (1991). Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge. Récupéré de : <http://standards.globalspec.com/std/429954/astm-d5209>
- ASTM D5988. (1996). Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting. Récupéré de : <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5988-96.htm>
- Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA). (2011). Les retardateurs de flamme bromés. Récupéré de : <http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/bfr.htm>
- Bae, J. T., Sinha, J., Park, J. P., Song, C. H. and Yun, J. W. (2000). Optimization of submerged culture conditions for exobiopolymer production by *Paecilomyces japonica*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 10, 482-487.
- Baldrian, P. (2004). Increase of laccase activity during interspecific interactions of white-rot fungi. *Fems microbiology ecology*, 50(3), 245-253.
- Baldrian, P. (2006). Fungal laccases - occurrence and properties. *FEMS Microbiology Reviews*, 30(2), 215-42.

- Baldrian, P. (2008). Wood-inhabiting ligninolytic basidiomycetes in soils: Ecology and for constraints applicability in bioremediation. *Fungal Ecology*, 1(1), 4–12.
- Banford, C. H. et Tipper, C. F. H. (1975). *Degradation of polymers, Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier Scientific Pub. Co, New York.
- Barnes, A., Galgani, F., Thompson, C. et Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B*, 364, 1985-1998.
- Barron, G. L, et Thorn, R. G. (1987). Destruction of nematodes by species of *Pleurotus*. *Botany*, 65(4), 774–778.
- Bascom-Slack, C. et Strobe, S. A. (2011). Biodegradation of Polyester Polyurethane by Endophytic Fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(17), 6076-6084.
- Benjamin, S. and Pradeep, S. (2013). *Microbial remediation of hazardous di(2-ethylhexyl)phthalate in PVC plastics in situ.*. International Conference on Solid Waste, Innovation in Technology and Management, 573-576.
- Benjamin, S., Pradeep, S., Josh, M. S., Kumar, S. and Masai, E. (2015). A monograph on the remediation of hazardous phthalates. *Journal of hazardous materials*, 298, 58-72.
- Beyler, C. L. et Hirschler, M. M. (2001). *Thermal decomposition of polymers*. (3^e éd.). SFPE Handbook of fire protection engineering, 110-131. Récupéré de : http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/F2012/EP/MaterialsforStudents/Patel/Beyler_Hirschler_SFPE_Handbook_3.pdf
- Beyler, C. L. and Hirschler, M. M. (2002). *Thermal Decomposition of Polymers*, in *SFPE Handbook of Fire Protection Engeniering*, troisième édition. DiNunno, P. J., Ed.; NFPA: Quincy, MA.
- Bilal, M., and Asgher, M. (2015). Dye decolorization and detoxification potential of Ca-alginate beads immobilized manganese peroxidase. *BMC biotechnology*, 15(1), 111.
- Bhardwaj, H., Gupta, R. et Tiwari, A. (2012). Microbial population associated with plastic degradation. *Open Access Scientific Reports*, 1(5), 1-4. Récupéré de : <http://www.omicsonline.org/scientific-reports/2155-6199-SR272.pdf>

- BIO Intelligence Service. (2013). *Étude sur le renforcement de l'objectif de recyclage mécanique des plastiques*. Rapport final préparé pour Plastics Recyclers Europe.
- Blazěk, M. J. (2005). *Study of the reaction kinetics of the thermal degradation of polymer*. Thèse. Institut national polytechnique de Toulouse.
- Boddy, L. (2000). Interspecific combative interactions between wood-decaying basidiomycetes. *FEMS microbiology ecology*, 31(3), 185-194.
- Bode, H. B., Kerkhoff, K., Jendrossek, D. (2001). Bacterial degradation of natural and synthetic rubber. *Biomacromolecules*, 2, 295-303.
- Borràs Camps, E., Saperas, C., and Adroguer, S. (2012). *Evaluation of Trametes versicolor ability to bioremediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in different matrices*. Thèse. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Borràs, E., Caminal, G., Sarrà, M. et Novotný, Č. (2010). Effect of soil bacteria on the ability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by *Trametes versicolor* and *Irpex lacteus* from contaminated soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 42, 2087-2093.
- Bošnjir, J., Puntarić, D., Galić, A., Škeš, I., Dijanić, T., Klarić, M., Grgić, M., Čurković, M. and Šmit, Z. (2007). Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technology and Biotechnology*, 45, 91-95.
- Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H. et Voit, B. (2005). *Polymer synthesis: Theory and practice. Fundamentals, methods, experiments*. (4^e éd.). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Brebu, M., Sakata, Y., Uddin, M. A., Muto, A., Murata, K. et Vasile, C. (1999). Composition of Nitrogen Containing Compounds in ABS Degradation Oils. *Proceedings of the First International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics*, Sendai, Japan, 123-126.
- Bulletin Vert. (2013). Le programme de récupération des résidus de textile. Récupéré de : http://www.mrcmatawinie.org/upload/File/bulletin_vert_-_txl_novembre_2013.pdf
- Bureau, C. (2009). Optimisation de la gestion et de la mise en valeur des plastiques récupérés au Québec. Essai de maître en environnement. Récupéré de : https://www.usherbrooke.ca/environnement/fileadmin/sites/environnement/documents/Essais2009/Bureau_C_23-12-2009.pdf

- Cabrena N., De Wilde, I., Humblet, N., Legrand, J. (2006). SC2321 – *Didactique des sciences naturelles : Pas de fin pour les plastiques !* Université Catholique de Louvain. Récupéré de : <https://www.uclouvain.be/cps/ucl/doc/emediasciences/documents/plastiques.pdf>
- Cai, H., Vipul, D., Gross, R. A., Stephen P. et McCarthy, S. P. (1996). Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 34(16), 2701-2708.
- Cajthaml, T., Erbanová, P., Kollmann, A., Novotný, Č., Šásek, V. et Mougin, C. (2008). Degradation of PAHs by ligninolytic enzymes of *Irpex lacteus*. *Folia Microbiologica*. 53(4), 289-294.
- Calil, M. R., Gaboardi, F., Guedes, C. G. F., & Rosa, D. S. (2006). Comparison of the biodegradation of poly (ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. *Polymer Testing*, 25(5), 597-604.
- Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V. et Silvestre, F. (1998). *Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives*, in Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation, 207-226.
- Calmon, A., Dusserre-Bresson, L., Bellon-Maurel, V., Feuilleley, P. et Silvestre, F. (2000). An automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere*, 41(5), 645-651.
- Calvet, R. (2003). Le sol : propriétés et fonctions. Tome 2 : *phénomènes physiques et chimiques, les fonctions du sol*. Paris : France agricole.
- Castañeda, R. A., Avlijas, S., Simard, M. A. et Ricciard, A. (2014). Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 71(12), 1767-1771.
- Chacko, J. T. et Subramaniam, K. (2011). Enzymatic Degradation of Azo Dyes - A Review. *International Journal of environmental sciences*, 1(6), 1250-1260.
- Chandra, R. et Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- Chen, C. Y. (2004). Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red alga—*Bangia atropurpurea*. *Water research*, 38(4), 1014-1018.

- Chi, Y., Hatakka, A., and Majjala, P. (2007). Can co-culturing of two white-rot fungi increase lignin degradation and the production of lignin-degrading enzymes? *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(1), 32-39.
- Cho, N., Wilkolazka, A., Staszczak, M., Cho, H. and Ohga, S. (2009). The role of laccase from white rot fungi to stress conditions. *Journal of Faculty of Agriculture Kyushu University*, 54, 8-83.
- Chonde, S., Chonde, G., Bhosale, P., Nakade, D. B. et Raut, P. D. (2012a). Studies on degradation of synthetic polymer Nylon 6 by fungus *Trametes versicolor* NCIM 1086. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(3), 2435-2442.
- Chonde, S., Chonde, G., Bhosale, P. et Raut, P. (2012b). Studies on degradation of synthetic polymer nylon 6 by lignolytic fungus *Phanerochaete chrysosporium* NCIM 1073. *Journal of Environmental Research and Development*, 6, 709-714.
- Ciotola, M., DiTommaso, A. and Watson, A. K. (2000). Chlamydospore Production, Inoculation Methods and Pathogenicity of *Fusarium oxysporum* M12-4A, a Biocontrol for *Striga hermonthica*. *Biocontrol Science and Technology*, 10(2), 129-145.
- Clarival, A. M. et Montfort-Windels, F. (2003). *Les polymères biodégradables*. CRIF Centre de recherche collective des secteurs, Belgique.
- Cohen, R., Persky, L. et Hadar, Y. (2002). Biotechnological applications and potential of wood-degrading mushrooms of the genus *Pleurotus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 58, 582-594.
- Comité Européen de Normalisation. (2006). Plastiques - Guide pour le vocabulaire dans le domaine des polymères et des produits plastiques dégradables et biodégradables. Récupéré de : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_ORG_ID,FSP_LANG_ID:6230,34&cs=15B83CBC4E2424472391E83368A047DCB
- Commission des transports et de l'environnement (CTE). (2008). La gestion des matières résiduelles. Rapport. Assemblée nationale du Québec. *Commission des transports et de l'environnement*. Récupéré de : <http://www.assnat.qc.ca/fra/38legislature1/commissions/Cte/Rapport-matieresresiduelle>
- Cooper, D. A. et Corcoran, P. L. (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*. 60(5), 650-654.

- Copinet, A. (2008). L'éco-conception et les matières premières renouvelables - La biodégradabilité : l'exemple des polymères. *Réalités industrielles*, 50-55. Récupéré de : <http://www.annales.org/ri/2008/ri-novembre-2008/Copinet.pdf>
- Cornu, P. (2012). *Les polychlorobiphényles : Enjeux environnementaux et sanitaires, et mycoremédiation*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier.
- Courtecuisse, R. et Duhem, B. (2007). *Guide des champignons de France et d'Europe*. Delachaux et Niestlé, Paris, 7-12.
- Courtecuisse, R. et Duhem, B. (2012). *Guide des Champignons de France et d'Europe*. (2^e éd.) Delachaux et Niestlé, Neuchâtel.
- Covino, S. (2010). *In Vivo and in vitro degradation of aromatic contaminant by white-rot fungi. A case study : Panus tigrinus CBS 577.79*. Thèse de doctorat, University of Tuscia, Agrobiology and Agrochemistry, Department 202. Recuprated from http://dspace.unitus.it/bitstream/2067/1200/1/scovino_tesid.pdf
- Culleri, J. C. (2013). *Recycling: Technological Systems, Management Practices and Environmental Impact*. Nova Science Publishers, New York.
- Cullen, D. et Kersten, P. J. (2004). Enzymology and molecular biology of lignin degradation. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 13, 249-263.
- Day, T. et Neale, P. (2002). Effects of UV – B radiation on terrestrial and aquatic primary producers. *Annual review of Ecology and systematic*, 33, 371–396.
- Deguchi, T., Massuki, K. et Nishida, T., (1997). Nylon biodegradation by lignin-degrading fungi. *Applied Environmental Microbiology*, 63(1), 329-331.
- Deutsches Institut für Normung (DIN). (1998). Testing of the compostability of polymeric materials. German standard DIN V, part 1-3.
- Diez, M. C. (2010). Biological aspects involved in the degradation of organic pollutants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10, 244 – 267.
- D'Souza, T. M., Merritt, C. S. et Reddy, C. A. (1999). Lignin-modifying enzymes of the white rot basidiomycete *Ganoderma lucidum*. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(12), 5307-5313.
- Dzygun, L. P. (2008). Cultivation of wood-destroying fungus *Laetiporus sulphureus* on liquid complex media. *Ukrainian Botanical Journal*, 1, 104-113.

- Donahue, R. L., Miller, R. W., et Shickluna, J. C. (1983). *An introduction to soils and plant growth*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Donaruma, L. G. (1988). Definitions in biomaterials, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, Amsterdam: D. F. Williams 26, 381-416.
- Dooley, D. M., Rawlings, J., Dawson, J. H., Stephens, P. J., Andréasson, L.-E., Malmström, B. G. et Gray H. B. (1979). Spectroscopic studies of *Rhus vernicifera* and *Polyporus versicolor* laccase. Electronic structures of the copper sites. *Journal of the American Chemical Society*, 101(17), 5038-5046.
- Duguay, D. G., Labow, R. S., Santerre, J. P. et McLean, D. D. (1995). Development of a mathematical model describing the enzymatic degradation of biomedical polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability*, 47, 229-249.
- Duran, N. et Esposito, E. (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B-Environmental*, 28, 83-99.
- Duran, N., Ferrer, I. et Rodriguez, J. (1987). Ligninases from *Chrysonilia sitophila* (TFB-27441 strain). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 16, 157-167.
- Dussud, C. et Ghiglione, J. F. (2014). Biodégradation des plastiques en mer. Société française d'Écologie, *Regards et débats sur la biodiversité N°63*. Récupéré de : <http://oceans.taraexpeditions.org/m/science/les-actualites/la-degradation-des-plastiques-en-mer/>
- Duval, C. (2009). *Matières plastiques et environnement. Recyclage, Valorisation, Biodégradabilité, Écoconception*. (2^e éd.). Dunod, Paris.
- Eaton, R. A. et Hale, M. D. C. (1993). *Wood, decay, pests and prevention*. Chapman and Hall, London.
- Ecovative design. (2016). Récupéré de : <http://www.ecovatedesign.com/>
- Elisashvili, V. et Kachlishvili, E. (2009). Physiological regulation of laccase and manganese peroxidase production by white-rot *Basidiomycetes*. *Journal of Biotechnology*, 144, 37-42.
- Elisashvili, V. (2012). Submerged Cultivation of Medicinal Mushrooms: Bioprocesses and Products (Review). *International Journal of Medicinal Mushrooms*, 14(3), 211-239.

- Environment and Climate Change Canada. (1999). Canada Government. List of Toxic Substances Managed Under CEPA.
- Eriksson, K.-E., L., Blanchette, R. A. et Ander, P. (1990). *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*. Springer-Verlag, Berlin.
- Eriksson, M., Sodersten, E., Yu, Z., Dalhammar, G. et Mohn, W. W. (2003). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 275-284.
- Ershova, E., Tikhonova, O. V., Lur'e, L. M., Efremenkova, O. V., Kamzolkina, O. V. and Dudnik, I. V. (2003). Antimicrobial activity of *Laetiporus sulphureus* strains grown in submerged culture. *Antibiot Khimioter Journal*, 48(1), 18-22.
- Espinosa-Valdemar, R. M., Turpin-Marion, S., Delfin-Alcalá, I. et Vázquez-Morillas, A. (2011). Disposable diapers biodegradation by the fungus *Pleurotus ostreatus*. *Waste Management*, 31, 1683-1688.
- Fadenza, M. L., Seviour, R., McNeil, B. and Harvey, L. M. (2009). Submerged culture fermentation of higher fungi the macrofungi. *Advances in Applied Microbiology*, 63, 34-92.
- Fagan, G. H. (2003). Sociological reflections on governing waste. *Irish Journal of Sociology*, 12(1), 67-84.
- Falanghe. (1962). Production of mushroom mycelium as a protein and fat source in submerged culture in medium of vinasse. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 10, 572-576.
- Falanghe, H., Smith, I. A. K. and Rackis, J. J. (1964). Production of fungal mycelial protein in submerged culture of soybean whey. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 12(4), 330-334.
- Fardell, P. (1997). *Toxicity of plastics and rubber in fire*. Rapra Review Reports, 69. iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury.
- Fontanille, M. et Gnanou, Y. (2014). *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod. Paris.
- Fried, J. R. (2014). *Polymer Science & Technology*. Troisième édition, Prentice Hall PTR Inc, Upper Saddle River, New Jersey, 4-9.

- Friel, M. T. and McLoughlin, A. J. (2000). Production of a liquid inoculum/spawn of *Agaricus bisporus*. *Biotechnology Letters*, 22, 351-354.
- Galliano, H., Gas, G., Seris, J. L. et Boudet, A. M. (1991). Lignin degradation by *Rigidoporus lignosus* involves synergistic action of two oxidizing enzymes: Mn peroxidase and laccase. *Enzyme and Microbial Technology*, 13(6), 478-482.
- Gardette, J.-L., Baba, M., Mailhot, B., Morlat-Thérias, S. et Rivaton, A. (2008). Photodégradation des matériaux polymères. *L'actualité chimique*, 317, 25-30.
- Gaudreau, V. (2015). Projet pilote à Québec : Du plastique transformé en mazout. Le Soleil. Récupéré de : <http://www.lapresse.ca/le-soleil/affaires/actualite-economique/201510/01/01-4905861-projet-pilote-a-quebec-du-plastique-transforme-en-mazout.php>
- Gelinas, C. (2014). Les 4 grands « barons des poubelles », au Québec. [Blogue]. Imtl.com. Récupéré de : <http://blogue.imtl.com/les-4-grands-barons-des-poubelles-au-quebec/>
- Gewert, B., Plassmann, M. et MacLeod, M. M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Royal Society of Chemistry*, 17, 1513-1521.
- Glenn, J. K., Morgan, M. A., Mayfield, M. B., Kuwahara, M. et Gold, M. H. (1983). An extracellular H₂O₂-requiring enzyme preparation involved in lignin biodegradation by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 114, 1077-1083.
- Gold, M. H. et Alic, M. (1993). Molecular biology of the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Microbiological Review*, 57, 605-622.
- Goldtaped, E. M., Danesh, Y. R. et Varma A. (2013). *Fungi as bioremediators*. Springer Science & Business Media. New York.
- Greenpeace. (2006). Plastic Debris in the World's Oceans. Récupéré de : http://oceans.greenpeace.org/raw/content/en/documents-reports/plastic_ocean_report.pdf
- Gregory, M. R. et Andrady, A. L., (Ed.) (2003). Plastics in the marine environment. *Plastics and the environment*. John Wiley & Sons, New Jersey, 379-401.

- Gregory, M. R. (2009). Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364, 2013–2025.
- Gobat, J.-M., Aragno, M., et Matthey, W. (2003). *Le Sol vivant*. (2^e éd.). Presses polytechniques et universitaires romaines. Lausanne.
- Gregori, A., Švagelj, M., & Pohleven, J. (2007). Cultivation techniques and medicinal properties of *Pleurotus* spp. *Food Technology & Biotechnology*, 45(3).
- Gu, J. D. (2003a). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 69-91.
- Gu, J. D. (2003b). *Microbial deterioration of synthetic and biological polymers used in engineering and construction*, In: A. Steinbuchel, ed. Biopolymers, volume 10: general aspects and special applications, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- Gutierrez-Correa, M., and Tengerdy, R. P. (1997). Production of cellulase on sugar cane bagasse by fungal mixed culture solid substrate fermentation. *Biotechnology Letters*, 19(7), 665-667.
- Gupta, M. et Shrivastava, S. (2014). Mycoremediation: A Management Tool for Removal of Pollutants from Environment. *Environmental Science*, 4(8), 289-291.
- Haddar, A. (2009). *L'effet du nombre de recyclage du PVC sur les propriétés de polyéthylène réticulé par le silane (PRS)*. Mémoire Online. Université Mohamed Kheider, Biskra.
- Hakkarainen, M., Karlsson, S. et Albertsson, A. C. (2000). Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms - low molecular weight products and matrix changes. *Polymer*, 41(7), 2331-2338.
- Hamid, S. H. (2010). *Handbook of Polymer Degradation*. (2^e éd.). CRC Press, Boca Raton.
- Hassan, F., Akbar, F., Rashid, F., Roomi, S., Ghafoor, A. and Suleman, M. (2014). Assessment of biodegradability of PVC containing cellulose by white rot fungus. *Malaysian Journal of Microbiology*, 10(2), 119-125.
- Hawley, J. M. (2015). *Sustainable Fashion: What's Next? A Conversation about Issues, Practices and Possibilities*. Bloomsbury Publishing, USA.

- Hawksworth, D. L. (2001). The magnitude of fungal diversity: the 1.5 million species estimate revisited** Paper presented at the Asian Mycological Congress 2000 (AMC 2000), incorporating the 2nd Asia-Pacific Mycological Congress on Biodiversity and Biotechnology, and held at the University of Hong Kong on 9-13 July 2000. *Mycological research*, 105(12), 1422-1432.
- Harms, H., Schlosser, D. et Wick, L. Y. (2011). Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature Reviews Microbiology*, 9(3), 177-92.
- Hatakka, A. (1994). Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi - Production and role in lignin degradation. *Fems Microbiology Reviews*, 13, 125-135.
- Healthy Building Network*. (2014). Looking Forward to 2014: Growing the Built Environment. Récupéré de <https://www.pharosproject.net/blog/show/178/growing-the-built-environment>
- Hegde, R. R., Dahiya, A. et Kamath, G. (2004). Nylon Fibers. Engineering College. University of Tennessee. Récupéré de : <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nylon%20fibers.htm>
- Heipke, H., Pakzad, K. and Straub, B. M. (2003). Image Analysis for GIS Data Acquisition. *The Photogrammetric Record* 16, 963-985.
- Hihara, L. H., Adler, R. P. I., et Latanision, R. M. (2013). *Environmental degradation of advanced and traditional engineering materials*. CRC Press, Boca Raton.
- Hiscox, J., Savoury, M., Vaughan, I. P., Müller, C. T., & Boddy, L. (2015). Antagonistic fungal interactions influence carbon dioxide evolution from decomposing wood. *Fungal Ecology*, 14, 24-32.
- Hopewell, J., Dvorak, R. et Kosinor, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B*, 364, 2115-2126.
- Howard, G. T. (2012). Biodegradation of polyurethane: a review. *International biodeterioration and biodegradation*, 49, 245-252.

- Hu, H. L., Van den Brink, J., Gruben, B. S., Wösten, H. A. B., Gu, J. D., & De Vries, R. P. (2011). Improved enzyme production by co-cultivation of *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae* and with other fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(1), 248-252.
- Huang, S. J. (1995). Polymer waste management: Biodegradation, incineration and recycling. *Journal of Macromolecular Science-Pure*, 32, 593-597.
- Huhtala, A. (1999). Optimizing production technology choices: conventional production vs. recycling. *Resource and Energy Economics*, 21, 1-18.
- Hwang, H. S., Lee, S. H., Baek, Y. M., Kim, S. W., Jeong, Y. K. and Yun, J. W. (2008). Production of extracellular polysaccharides by submerged mycelial culture of *Laetiporus sulphureus* var. *miniatus* and their insulinotropic properties. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78(3), 419-429.
- Ikehata, K., Buchanan, I. D. et Smith, D. W. (2004). Recent developments in the production of extracellular fungal peroxidases and laccases for waste treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3, 1-19.
- Innocenti, F. D. (2003). *Biodegradability and compostability*. In: Chiellini E, Solaro R. Biodegradable polymers and plastics. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 33-46.
- ISO (International Standard Organisation) 472. (2013). *Plastics - Vocabulary*, Bilingual edition, Geneva.
- ISO (Organisation internationale de normalisation) Norme internationale ISO 846. (1997). *Plastiques - Evaluation de l'action des micro-organismes*.
- ISO (Organisation internationale de normalisation) Norme internationale ISO 14852. (1999). *Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré*.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowarter, I. et Lonergan, G. (2005). Biodegradability of selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Polymer Environment*, 13, 231-251.
- Jenke, D. (2006). Extractable substances from plastic materials used in solution contact applications: an updated review. *PDA journal of pharmaceutical science and technology*, 60(3), 191-207.

- Jeffries, T. W., Choi, S., et Kirk, T. K. (1981). Nutritional regulation of lignin degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 42(2), 290-296.
- Jong, S. C., Birmingham, J. M. (1992). Medicinal benefits of the mushroom *Ganoderma*. *Advances in Applied Microbiology*, 37, 101-134.
- Kaczmarek, H. et Bajer, K. (2007). Biodegradation of plasticized polyvinyl chloride containing cellulose. *Polymer Science*, 45, 903-919.
- Kalm, E. and Kalyoncu, F. (2008). Mycelial Growth Rate of Some Morels (*Morchella* spp.) in four different microbiological media. American-Eurasian. *Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 3(6), 861-864.
- Kapanen, A. et Itavaara, M. (2001). Ecotoxicity tests for compost applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49(1), 1-16.
- Katarzyna, L. et Grazyna, L. (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(2), 255-266.
- Kemp, Louise. (2013). Communication non publiée avec Louise Kemp. Directrice des ventes et du marketing chez Certex. Saint-Hubert.
- Kendrick, B. (2000). The Fifth Kingdom. (3^e éd.). *Focus Publishing*, Newburyport, Massachusetts.
- Kim, D. Y. et Rhee, Y. H. (2003). Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61(4), 300-308.
- Kim, S. W., Hwang, H. J., Park, J. P., Cho, Y. J., Song, C. H. and Yun, J. W. (2002). Mycelial growth and exo-biopolymer production by submerged culture of various edible mushrooms under different media. *Letters in Applied Microbiology*, 34, 56-61.
- Kirbas, Z., Keskin, N. and Güner, A. (1999). Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white rot fungi. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63, 335-342.
- Kirk, J. L., Beaudette, L. A., Hart, M., Moutoglou, P., Klironomos, J. N. et Lee, H. (2004). Methods of studying soil microbial diversity. *Journal of Microbiological Methods*, 58(2), 169-88.

- Kirk, T. K. et Farrell, R. L. (1987). Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology*, 41, 465-505.
- Klun, U., Friedrich, J. et Krzan, A. (2003). Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus. *Polymer Degradation and Stability*, 79(1), 99-104.
- Koch, H. M., Gonzales-Reche, L. M. and Angerer, J. (2003a). On line clean-up by multidimensional liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry for high throughput quantification of primary and secondary phthalate metabolites in human urine. *Journal of Chromatography*, 784, 169-182.
- Koch, H. M., Rossbach, B., Drexler H. and Angerer, J. (2003b). Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates – determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environnemental Research*, 93, 177-185.
- Kogevinas, M. (2001). Human health effects of dioxins: cancer, reproductive and endocrine system effects. *Human reproduction update*, 7(3), 331-339.
- Kostić, I. S., Anđelković, T. D. Anđelković, D. H., Cvetković, T. P. and Pavlović, D. D. (2015). Determination of di(2-ethylhexyl) phthalate in plastic medical devices. *University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Višegradaska, Serbia*.
- Kumar, S., Hatha, A. et Christi, K. S. (2007). Diversity and effectiveness of tropical mangrove soil micro flora on the degradation of polythene carry bags, *Revista de Biologia Tropical. International Journal of Tropical Biology*, 55(3-4), 777-786.
- Kurz, W., Mercier J.-P. et Zambelli, G. (2002). *Introduction à la science des matériaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes. Collection : Traité des Matériaux, 1.
- La Mantia, F. (2002). Handbook of plastics recycling. *iSmithers Rapra Publishing*, Shrewsbury.
- Lamba, N. M. K. (1998). *Polyurethanes in biomedical applications*, CRC Press, Boca Raton, CRC Press.
- Lafon, D., et Garnier, R. (2008). Toxicité des produits de dégradation thermique des matières plastiques. EM consulte, Elsevier. Récupéré de : <http://www.em-consulte.com/article/68783/toxicite-des-produits-de-degradation-thermique-des>
- Lokensgard, E. et Richardson, T. (2004). *Industrial plastics: theory and applications*. Delmar Learning, New York.

- Langlois, E., Leblanc, A., Simard, Y. and Thelen, C. (2012). Accuracy Investigation of Phthalate Metabolite Standards. *Journal of analytical toxicology*, 36(4), 270-279.
- Lefaux, S. (2005). Biodégradation de films polymères à usage agricole : *Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives*. Thèse de doctorat. Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques. Récupéré de : <http://cyberdoc.univ-lemans.fr/theses/2005/2005LEMA1011.pdf>
- Leja, K. et Lewandowicz, G. (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(2), 255-266.
- Lekounougou, S.-T. (2008). *Evaluation et compréhension des mécanismes fongiques impliqués dans la dégradation du bois*. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Techniques, Nancy, France.
- Leonowicz, A., Cho, N., Luterek, J., Wilkolazka, A., Wojtas-Wasilewska, M., Matuszewska, A., Hofrichter, M., Wesenberg, D. et Rogalski, J. (2001). Fungal laccase: properties and activity on lignin. *Journal of Basic Microbiology*, 41, 185-227.
- Lithner, D. (2011). *Environmental and health hazards of chemicals in plastics polymers and products*. Thèse de doctorat, University of Gothenburg.
- Majeau, J., Brar S. et Tyagi R. (2010). Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. *Bioresource Technology*, 101(7), 2331-2350.
- Marchettini, N., Ridolfi, R. and Rustici, M. (2007). An environmental analysis for comparing waste management options and strategies. *Waste Management*, 27(4), 562-571.
- Marten, E., Muller, R. J. et Deckwer, W. D. (2003). Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3), 485-501.
- Martinez, A. T. (2002). Molecular biology and structure-function of lignin-degrading heme peroxidases. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 425-444.
- Masashi, M., Ken-ichiro, M., Hitoshi, I., Mitsuo, K., Hirofumi, T. and Hironobu, T. (1999). Anti-tumor polysaccharide from the mycelium of liquid-cultured *Agaricus blazei* mill. *Biochemistry and Molecular Biology International*, 47(4), 707-714.

- Mota, T. R., Kato, C. G., Peralta, R. A., Bracht, A., de Morais, G. R., Baesso, M. L., de Souza, C. G. M. Peralta, R. M. (2015). Decolourization of Congo Red by *Ganoderma lucidum* Laccase: Evaluation of Degradation Products and Toxicity. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(10), 351.
- Mshandete, A. M. and Mgonja, J. R. (2009). Submerged liquid fermentation of some Tanzanian basidiomycetes and mycelium protein using wastes peels media. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 4(6), 1-13.
- Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pardet, T. et Bayard, R. (2006). Aerobic and anerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 620–627.
- Mercier, J. P. et Maréchal, E. (1996). Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations. Collection : Traité des Matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 13.
- Milieu, Éducation, Nature & Société (MENS). (2001). *Le recyclage des plastiques : Une seconde vie pour les matières plastiques*. Récupéré de : http://www.biomens.eu/media/misc_media/20_recyclage-plastique.pdf
- Ministère du Développement économique et régional. (2003). *La filière industrielle des textiles au Québec*. Récupéré de : <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/Fiche-info-textile.pdf>
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Parcs. (2015). Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles (REIMR). Récupéré de : <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/matieres/reimr.htm>
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Parcs. (2016). Règlement sur les redevances exigibles pour l'élimination de matières résiduelles. Récupéré de : <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%2043>
- Mishra, C. S. K., Champagne, P. (2009). *Biotechnology applications*. I. K. International Publishing House. New Delhi.
- Mohee, R. et Unmar, G. (2007). Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. *Waste Management*, 27(11), 1486-1493.
- Mohee, R., Unmar, G. D., Mudhoo, A., et Khadoo, P. (2008). Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management*, 28, 1624–1629.

- Mostafa, F. A., El Aty, A. A. A., & Wehaidy, H. R. (2014). Improved Xylanase production by mixing low cost wastes and novel co-culture of three marine-derived fungi in solid state fermentation. *Int J Curr Microbiol App Sci*, 3, 336-49.
- Müller, R. J., Augusta, J., Walter, T. et Widdecke, H. (1994). *The development and modification of some special test methods and the progress in standardisation of test methods in Germany*. Doi, Y. and Fukuda, K. (eds.). Biodegradable plastics and polymers. Elsevier, New York, 237-249.
- Müller, M., Gellerich, A., Militz, H. and Krause, A. (2013). Resistance of modifier polyvinyl/Wood flour composites to *Basidiomycetes*. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71, 199-202.
- Müller, R. J. (2006). Biological degradation of synthetic polyesters – Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry*, 41, 2124.
- Müller, R.-J., Kleeberg, I. et Deckwer, W.-D. (2001). Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology*, 86(2), 87-95.
- Muthukumar, A. et Veerappapillai, S. (2015). Biodegradation of Plastics – A Brief Review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 31, 204-209.
- Mtui, G. and Masalu, R. (2008). Extracellular enzymes from brown-rot fungus *Laetiporus sulphureus* isolated from mangrove forests of coastal Tanzania. *Scientific Research and Essay*, 3(4), 154-161.
- NasrinNasr, L. and Mahdipour, F. (2013). The Effect of different Growth Regulator sand Media on the Mycelium Growth of two Mushroom Species: *Agaricus bisporus* and *Pleurotus florida*. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 6(8), 478-484.
- Nasim, G., Malik, S. H., Bajwa, R., Afzal, M. and Miam, S. W. (2001). Effect of three different media on mycelial growth of oyster and Chinese mushrooms. *Journal Biological Sciences*, 1(12), 1130-1133.
- Nazarpour, F., Abdullah, D. K., Abdullah, N., & Zamiri, R. (2013). Evaluation of biological pretreatment of rubberwood with white rot fungi for enzymatic hydrolysis. *Materials*, 6(5), 2059-2073.
- Negoro, S., Kakudo, S., Urabe, I., et Okada, H. (1992). A new nylon oligomer degradation gene (nylC) on plasmid pOAD2 from a Flavobacterium sp. *Journal of bacteriology*, 174(24), 7948-7953.

- Negoro, S. (2000). Biodegradation of nylon oligomers. *Applied Microbiology*, 54, 461-466.
- New World Encyclopedia. (2014). Récupéré de : <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Hydrolysis>
- NFU 52001. (2005). Le Service Études Recherches Polymères Biodégradables. Récupéré de : http://193.252.109.17/cpa/contenu/documentation/normes/normes_plastiques_degradables.pdf
- Nicholson, J. W. (2012). *The chemistry of polymers*. RSC Publishing, Cambridge.
- Nomura, N., Deguchi, T., Shigennoakutsui, Y., Nakajima-Kambe, T. et Nakahara, T. (2001). Gene structures and catalytic mechanisms of microbial enzymes able to biodegrade the synthetic solid polymers nylon and polyester polyurethane. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 18, 125-147.
- Nowak, B., Pajak, J., Drozd-Bratkowicz, M. et Rymarz, G. (2011). Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 757-767.
- Novotný, Č., Svobodová, K., Erbanová, P., Cajthaml, T., Kasinath, A., Lang, E. et Šásek, V. (2004). Ligninolytic fungi in bioremediation: extracellular enzyme production and degradation rate. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 1545-1551.
- NPTEL (National Programme on Technology Enhanced Learning). (2014). Récupéré de : <http://www.nptel.ac.in/courses/116102026/>
- OECD 301B. (1993). Guideline for testing of chemicals. Récupéré de : <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948209.pdf>
- Olaosebikan, O. O., Alo, M. N., Ugah, U. I. et Olayemi, A. M. (2014). Environmental effect on biodegradability of plastic and paper bags. *Journal of Environmental Science, Toxicology And Food Technology*, 8(1), 22-29.
- Olayan, H., Hamid, S. et Owen, E. (1996). Photochemical and thermal cross-linking of Polymers. *Journal of Macromolecules*, 36, 671-719.
- Orth, A., Royse, D. J. et Tien, M. (1993). Ubiquity of lignin-degrading peroxidases among various wood-degrading fungi. *Applied Environmental Microbiology*, 59, 4017-4023.

- Palmisano, A. C. and Pettigrew, C. A. (1992). Biodegradability of Plastics. *Bioscience*, 42(9), 680-685.
- Pannico, M. (2010). Novel Flexible PVC Compounds Characterized by Improved Sustainability and Reduced Plasticizer Migration (Doctoral dissertation, Università degli Studi di Napoli Federico II).
- Papagianni, M. (2004). Fungal morphology and metabolite production in submerged mycelial processes. *Biotechnology Advances*, 22, 189-259.
- Parent, O. (2014). Les sacs de plastique désormais recyclés à Québec. Le Soleil. Récupéré de : <http://www.lapresse.ca/le-soleil/actualites/environnement/201403/15/01-4748150-les-sacs-de-plastique-desormais-recycles-a-quebec.php>
- Parent, S. (1990). *Dictionnaire des sciences de l'environnement*. Éditions Broquet Inc., Ottawa.
- Pellizzi, E. (2012). *Étude du vieillissement des mousses de polyuréthanes ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*. Thèse de doctorat. Université d'Évry Val D'Essonne.
- Pfefferle, C., Theobald, U., Guertler, H. and Fiedler, H. P. (2000). Improved secondary metabolite production in the genus *Streptosporangium* by optimization of the fermentation conditions. *Journal of Biotechnology*, 80, 135-142.
- PlasticsEurope. (2009). Compelling facts about plastics. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. Récupéré de : http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100225141556-Brochure_UK_FactsFigures_2009_22sept_6_Final-20090930-001-EN-v1.pdf
- PlasticsEurope. (2013). Communiqués de presse 2013. La valorisation énergétique des déchets plastiques en France, un potentiel à exploiter. Récupéré de : <http://www.plasticseurope.fr/centre-dinformations/salle-de-presse/communiqués-de-presse-2013/cp-722013-la-valorisation-energetique-des-dechets-plastiques-en-france-un-potentiel-a-exploiter.aspx>
- Pletsch, M., Santos de Araujo, B. et Charlwood, B. (1999). Novel biotechnological approaches in environmental remediation research. *Biotechnology Advances*, 17(8), 679-687.
- Pointing, S. B. (2001). Feasibility of bioremediation by white-rot fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57(1-2), 20-33.

- Pospisil, J. et Nespurek, S. (1997). Highlights in chemistry and physics of polymer. *Macromolecular Symposia*, 115(1), 143–163.
- Pradeep, S. and Benjamin, S. (2012). Mycelial fungi completely remediate di(2-ethylhexyl)phthalate, the hazardous plasticizer in PVC blood storage bag. *Journal of Hazardous Material*, 235, 69-77.
- Prévo, H. (2000). La récupération de l'énergie issue du traitement des déchets. Conseil général des Mines. Ministère de l'Economie, des finances et de l'industrie. Récupéré de : <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/var/storage/rapports-publics/014000625.pdf>
- Prescott, L. M., Harley, J. P. et Klein, D. A. (2002). *Microbiology*, 5th Edition, McGraw-Hill, NewYork.
- Priyanka, N. et Archana, T. (2011). Biodegradability of polythene and plastic by the help of microorganism: a way for brighter future. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, 1(4).
- Rabinovich, M. L., Bolobova, A. V. et Vasil'chenko, L. G. (2004). Fungal Decomposition of Natural Aromatic Structures and Xenobiotics: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 40(1), 1-17.
- Radhika, R., Jebapriya, G. R. et Gnanadoss, J. J. (2014). Decolourization of Synthetic Textile Dyes using the Edible Mushroom Fungi *Pleurotus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 17(2), 248-253.
- Radio-Canada. (2012). La Poubelle Province. Récupéré de : <http://poubelleprovince.radio-canada.ca/Traitement-des-dechets/Les-depotoirs>
- Raghavan, D. (1995). Characterization of degradable plastics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 34(1), 41-63.
- Rai, M. (2009). *Advances in fungal biotechnology*. I. K. International Publishing House. New Delhi.
- Rameshaiah, G. N., and Reddy, M. J. (2015). Applications of ligninolytic enzymes from a white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Univers. J. Environ. Res. Technol.*, 5, 1-7.
- Ravve, A. (2000). *Principles of polymer chemistry*. (2^e éd.). Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York.

- Recyc-Québec. (2006a). *Fiche d'information. Les produits de textile et d'habillement*. Version mise à jour 2006. Récupéré de : [http://www.reduiremesdechets.com/pdf/textile\(14\).pdf](http://www.reduiremesdechets.com/pdf/textile(14).pdf)
- Recyc-Québec. (2006b). Plan d'action de la filière sur les produits de textile et d'habillement. Récupéré de : http://www.recycquebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/CR_FILIERES/PlanActextile.pdf
- Recyc-Québec. (2007). Bilan 2006 de la gestion des matières résiduelles au Québec. *Centre de documentation*. Récupéré de : <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/upload/Publications/Bilan2006.pdf>
- Recyc-Québec. (2008). *Les produits de textiles et d'habillement; fiches informatives*. Récupéré de : http://enjeu.qc.ca/IMG/pdf/Les_produits_de_textiles_et_d_habillement.pdf
- Recyc-Québec. (2010). *Les plastiques; fiches informatives*. Version mise à jour mars 2010. Récupéré de : <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/Fiche-plastiques.pdf>
- Recyc-Québec. (2011). *Les produits de textile et d'habillement ; fiches informatives*. Version mise à jour mai 2011. Récupéré de : <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/Fiche-textile.pdf>
- Recyc-Québec. (2015). Communiqué. *Le gouvernement du Québec annonce une aide financière de près de 240 000\$ à l'entreprise Certex*. Récupéré de : <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/client/fr/rubriques/Nouvelles.asp?id=804>
- Reddy, C. A. et Mathew, Z. (2001). *Bioremediation potential of white rot fungi*. Fungi in bioremediation. In: Gadd GM (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 52-78.
- Renaud, C. (2013). Les Rémillard quittent la gestion des déchets. RCI Environnement. Récupéré de : <http://tvanouvelles.ca/lcn/economie/archives/2013/07/20130716-133625.html>
- Restrepo-Flórez, J. M., Bassi, A. et Thompson, M. R. (2014). Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 83-90.

- Reuschenbach, P., Pagga, U., & Strotmann, U. (2003). A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. *Water research*, 37(7), 1571-1582.
- Roland, F. (2011). *Des textiles pour sportifs ; Apport de la chimie pour améliorer confort et performances.* Récupéré de : http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_sport__239.pdf
- Ruiz-Aguilar, G. (2002). Degradation by white-rot fungi of high concentrations of PCB extracted from a contaminated soil. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 559-68.
- Rydz, J., Sikorska, W., Kyulavska, M., & Christova, D. (2015). Polyester-based (bio) degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development. *International journal of molecular sciences*, 16(1), 564-596.
- Ryhihara, J., Sikorska, W., Kyulavska, M. et Christova, D. (2015). Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 564-596.
- Saadi, Z. (2008). *Étude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères.* Thèse de doctorat. Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques. Récupéré de : <http://cyberdoc.univ-lemans.fr/theses/2008/2008LEMA1004.pdf>
- Saez-Jiménez, V., Acebes, S., Guallar, V., Martínez, A. T. et Ruiz-Duenas, J. (2015). Improving the oxidative stability of a high redox potential fungal peroxidase by rational design. *PloS one*, 10(4), e0124750.
- Saha, S. K. et Tsuji, H. (2006). Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly (L-lactic acid) s. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), 1665-1673.
- Sailas, B., Pradeep, S. and Sarath, J. (2014). Microbial Remediation of DI (2-Ethylhexyl) Phthalate in Plastics. *Waste Management & Resource Utilisation*, 693-697.
- Salvachúa, D., Prieto, A., Vaquero, M. E., Martínez, A. T. et Martínez, M. J. (2013a). Sugar recoveries from wheat straw following treatments with the fungus *Irpex lacteus*. *Bioresource Technology*, 131, 218-225.

- Salvachúa, D., Martínez, A. T., Tien, M., López-Lucendo, M. F., García, F., de Los Ríos, V., Martínez, M. J. et Prieto, A. (2013b). Differential proteomic analysis of the secretome of *Irpex lacteus* and other white-rot fungi during wheat straw pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 115.
- Sasidhara, R. et Thirunalasundari, T. (2014). Lignolytic and lignocellulosic enzymes of *Ganoderma lucidum* in liquid medium. *European Journal of Experimental Biology*, 4(2), 375-379.
- Sayler, G. S., Sanseverino, J. and Davis, K. L. (1997). *Biotechnology in the Sustainable Environment*, Springer, US, Boston, MA.
- Schlosser, D. et Höfer, C. (2002). Laccase-catalyzed oxidation of Mn^{2+} in the presence of natural Mn^{3+} chelators as a novel source of extracellular H_2O_2 production and its impact on manganese peroxidase. *Applied and Environmental Microbiology*, 68, 3514-3521.
- Scott, G. (2002). *Degradable polymers: principles and applications*. (2^e éd.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands.
- Séguin, M. (1994). *Le scandale des déchets au Québec*. Montréal: Éditions Écosociété.
- Séguin, M. (1994). *Le scandale des déchets au Québec*. Éditions Écosociété, Montréal.
- Selvakumar, S., Manivasagan, R. et Chinnappan, K. (2013). Biodegradation and decolourization of textile dye wastewater using *Ganoderma lucidum*. 3 *Biotech*, 3(1), 71-79.
- Serodio, J. M. and Nogueira, F. (2006). Considerations on Ultra-trace Analysis of Phthalates in Drinking Water. *Water Research*, 40, 2572-2582.
- Shah, A., Hasan, F., Hameed, A. et Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246-265.
- Sharma, H. S. S. (1987). Comparative study of the degradation of flax shive by strains of *Pleurotus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 25, 542-546.
- Šíma, J., Grant, R., Beauchez, M. J. et Hasala, P. (2014). Rotating Drum Biological Contactor for Immobilization of the White-rot Fungus *Irpex Lacteus* and Degradation of Textile Dyes. *Chemical Engineering Transactions*, 38, 91-96.

- Singh, B. et Sharma, N. (2007). Mechanistic implications of plastic degradation, polymer degradation and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561-584.
- Sivan, A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 422-426.
- Skarja, G. A. et Woodhouse, K. A. (2001). In vitro degradation and erosion of degradable, segmented polyurethanes containing an amino acid-based chain extender. *The Journal of Biomaterials Science, Polymer*, 12, 851-873.
- Srivastava, S. P., Saxena, A. K. et Seth, P. K. (1984). Safety evaluation of some of the commonly used plastic materials in India. *Indian Journal of Environmental Health*, 26(4), 346-354.
- Stamets, P. (2005). *Mycelium Running: How Mushrooms Can Help Save the World*. Ten Speed Press, Berkeley, CA.
- Stamets, P. (2000). *Growing Gourmet and Medicinal Mushrooms*, troisième édition. Ten Speed Press, Berkeley, California.
- Stringer, R. and Johnston, P. (2001). Chlorine and the environment: an overview of the chlorine industry. *Environmental Science and Pollution Research*, 8(2), 146.
- Sturm, R. N. (1973). Biodegradability of nonionic surfactants: screening test for predicting rate and ultimate degradation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 50, 159-167.
- Summers, J. W. and Rabinovitch, E. B. (1999). *Weatherability of Vinyl and Other Plastics*. In: G Wypych (Eds.), *Weathering of Plastics Testing to Mirror Real Life Performance*, Elsevier Inc., New York.
- Syndicat National du Recyclage des Matières Plastiques (SNRMP). (s.d.). *Le recyclage. Nouveau plan d'actions gouvernementales sur les déchets pour la période 2009-2012 : Amélioration du taux de recyclage matière et organique*. Récupéré de : <http://www.plastique-recyclage.org/gene/main.php?base=1>
- Szostak, K. (2004). Biodeterioration of Textile. *Journal of biodeterioration and biodegradation*, 53, 165-170.
- Szycher, M. (2013). *Szycher's handbook of polyurethanes*. Taylor & Francis, 2^e édition. Boca Raton.

- Tanaka, H., Itakura, S., & Enoki, A. (1999). Hydroxyl radical generation by an extracellular low-molecular-weight substance and phenol oxidase activity during wood degradation by the white-rot basidiomycete *Trametes versicolor*. *Journal of Biotechnology*, 75(1), 57-70.
- Tang, Y-J., Zhu, L-W., Li, H-M. and Li, D-S. (2007). Submerged culture of mushrooms in bioreactors-challenges, current state-of-the art, and future. *Technology and Biotechnology*, 45(3) 221-229.
- Taylor, A.W. et Stamets, P. E. (2014). Implementing Fungal Cultivation in Biofiltration Systems – The Past, Present, and Future of *Mycofiltration*. In: Wilkinson, K. M., Haase, D. L., Pinto, J. R., technical coordinators. National Proceedings: Forest and Conservation Nursery Associations—2013. Fort Collins (CO): USDA Forest Service, Rocky Mountain Research Station. Proceedings RMRS-P-72. 23-28. Récupéré de : http://www.fs.fed.us/rm/pubs/rmrs_p072.html
- Teixeira, D. E., Alencar, G. and Sanches, K. L. (2009). Resistance of particleboard panels made of agricultural residues and bonded with synthetic resins or PVC plastic to wood-rotting fungi. *Universidade Federal de Lavras*, 15(4), 413-420.
- Thomsen, C., Stigum, H., Frøshaug, M., Broadwell, S. L., Becher, G., Eggesbø, M. (2010). Determinants of brominated flame retardants in breast milk from a large scale Norwegian study. *Environment International*, 36, 68-74.
- Tien, M. et Kirk, T. K. (1983). Lignin-degrading enzyme from the hymenomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Burds Science*, 221, 661-663.
- Tien, M. et Kirk, T. K. (1984). Lignin-degrading enzyme from *Phanerochaete chrysosporium*: purification, characterization, and catalytic properties of a unique H₂O₂-requiring oxygenase. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 81, 2280-2284.
- Tien, M., & Kirk, T. K. (1988). Lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. *Methods in enzymology*, 161, 238-249.
- Tokiwa, Y., Ando, T., Suzuki, T. (1976). Degradation of polycaprolactone by a fungus. *Journal of Fermentation Technology*, 54, 603-608.
- Tokiwa, Y., Suzuki, T. (1977). Purification of polyethylene adipate-degrading enzyme produced by *Penicillium* sp. strain 14-3. *Agricultural and Biological Chemistry*, 41, 265-274.

- Tokiwa, Y. (2002). Biodegradation of polycarbonates. Matsumura, S., et Steinbuchel, A. (eds). *Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers*, 9, 417-422.
- Tokiwa, Y., Calabia B. P., Ugwu, C. H., et Aiba, S. (2009). *Biodegradability of plastics. International Journal of Molecular Sciences*, 10, 3722-3742.
- Tomita, K., Hyashi, N., Ikeda, N. et Kikuchi, Y. (2003a). Isolation of a thermophilic bacterium degrading some nylons. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 511-514.
- Tomita, K., Ikeda, N. et Ueno, A. (2003b). Isolation and characterization of a thermophilic bacterium, *Geobacillus thermocatenulatus*, degrading nylon 12 and nylon 66. *Biotechnology Letter*, 25, 1743-1746.
- Tuor, U., Winterhalter, K. et Fiechter, A. (1995). Enzymes of white-rot fungi involved in lignin degradation and ecological determinants for wood decay. *Journal of Biotechnology*, 41, 1-17.
- Turlan, T. (2013). *Les déchets : Collecte, traitement, tri, recyclage*. Dunod, Paris.
- Union européenne. (2011). Règlement no 494/2011 de la commission du 20 mai 2011 modifiant le règlement (EC) 1907/2006 en ce qui concerne l'usage du cadmium dans la fabrication de produits en PVC.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2016). Formaldehyde Emission Standards for Composite Wood Products. Récupéré de : <https://www.epa.gov/formaldehyde/formaldehyde-emission-standards-composite-wood-products-0>
- Velázquez-Cedeño, M. A., Mata, G. et Savoie, J.-M. (2002). Waste-reducing cultivation of *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus pulmonarius* on coffee pulp: changes in the production of some lignocellulolytic enzymes, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18, 201-207.
- Vert, M., Feijen, J., Albertsson, A., Scott, G. et Chiellini, E. (1992). *Biodegradable Polymers and Plastics*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Vieira, G. R. T., Liebl, M., Benathar, L., Tavares, B., Paulert, R. and Júnior, A. S. (2008). Submerged culture conditions for the production of mycelial biomass and antimicrobial metabolites by *Polyporus tricholoma* Mont. *Brazilian Journal of Microbiology*, 39, 561-568.

- Villanueva, A., Delgado, L., Luo, Z., Eder, P., Catarino, A. S., et Litten, D. (2010). *Study on the selection of waste streams for end-of-waste assessment Final Report*.
- Vroman, I. et Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers-review. *Materials*, 2, 307-344.
- Wagner, R., Mitchell, D. A., Sasaki, G. L., Lopez del Almeida, Amazonas, M. A. and Berovi, M. (2003). Current techniques for the cultivation of *Ganodema lucidum* for the production of biomass, ganoderic acid and polysaccharides. *Technology and Biotechnology*, 41, 371-382.
- Warhurst, A. M., et Fewson, C. A. (1994). Biotransformations catalyzed by the genus *Rhodococcus*. *Critical Reviews in Biotechnology*, 14, 29-73.
- Webb, H. K., Arnott, J., Crawford, R. J., et Ivanova, E. P. (2013). Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, 5, 1-18.
- Webb, J. S., Nixon, M., Eastwood, I. M., Greenhalgh, M., Robson, G. D. et Handley, P. S. (2000). Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), 3194-3200.
- Weitz, J. H., Ballard, A. L., Campbell, C. D. K. and Killham, K. (2001). The effect of culture conditions on the mycelial growth and luminescence of naturally bioluminescent fungi. *FEMS Microbiology Letters*, 202(2), 165-170.
- Wertz, J. L. (2010). La lignine. Note de synthèse. Document BalBiom-Gembloux Agro-Bio Tech. DG03/4. Wallonie. Récupéré de : <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/rapportlignine2411101294320328.pdf>
- Weschler, C. J. (2009). Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment*, 43, 153-169.
- Wilkes, C., Summers, J. W. et Daniels, C. (2005). *PVC handbook*. Hanser Verlag, München.
- Weschler, C. J. (2009). Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment*, 43, 153-169.

- Velázquez-Cedeño, M. A., Farnet, A. M., Ferré, E., & Savoie, J. M. (2004). Variations of lignocellulosic activities in dual cultures of *Pleurotus ostreatus* and *Trichoderma longibrachiatum* on unsterilized wheat straw. *Mycologia*, 96(4), 712-719.
- Xiao, J., Dai-xiong, C., Wei-hong, W., Xi-jie, H., Ying, Q. and Liang, Z. (2006). Enhanced simultaneous production of mycelia and intracellular polysaccharide in submerged cultivation of *Cordyceps Jiangxiensis* using desirability functions. *Process Biochemistry*, 41(8), 1887-1893.
- Xin, F., Sun, Y., Hu, S., Cheong, K. et Geng, A. (2013). Decolourization of remazol brilliant blue R by enzymatic extract and submerged cultures of a newly isolated *Pleurotus ostreatus* MR3. *African Journal of Biotechnology*, 12(39), 5778-5783.
- Yamashita, R., et Tanimura, A. (2007). Floating plastic in the Kuroshio current area, Western North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 485-488.
- Yang, J., Zhao, J., Guo, Q., Wang, Y. and Wang, R. (2011). Data Acquisition Method for Measuring Mycelium Growth of Microorganism with GIS. *International Federation for Information Processing*, 344, 374-380.
- Yang, Q. Y. and Jong, S. C. (1987). *Artificial cultivation of the veiled lady mushroom, Dictyophora indusiata*. Wuest, P. J., Royse D. J. et Beelman, R. B. (édition), Amsterdam.
- Yoshioka, T., Kameda, T., Ieshige, M. and Okuwaki, A. (2008). Dechlorination behaviour of flexible poly(vinyl chloride) in NaOH/EG solution. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1822-1825.
- Yousif, E. et Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2(1), 398.
- Zhang, H., Hong, Y. Z., Xiao, Y. Z., Yuan, J., Tu, X. M., & Zhang, X. Q. (2006). Efficient production of laccases by *Trametes* sp. AH28-2 in cocultivation with a *Trichoderma* strain. *Applied microbiology and biotechnology*, 73(1), 89-94.
- Zheng, Y., Yanful, E. K. et Bassi, A. S. (2005). A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 243-250.